

CAPÍTULO 12

Propiedades físicas de las disoluciones



Tres rayos de luz blanca que pasan a través de un coloide de partículas de azufre en agua cambian a anaranjado, rosa y verde azulado.

Introducción

La mayoría de las reacciones químicas ocurren, no entre sólidos, líquidos o gases puros, sino entre iones y moléculas disueltos en agua o en otros disolventes. En los capítulos 5 y 11 se estudiaron las propiedades de los gases, líquidos y sólidos. En este capítulo se examinarán las propiedades de las disoluciones, haciendo hincapié en el papel que tienen las fuerzas intermoleculares en la solubilidad y en otras propiedades físicas de las disoluciones.

- 12.1** Tipos de disoluciones
- 12.2** Una visión molecular del proceso de disolución
- 12.3** Unidades de concentración
- 12.4** Efecto de la temperatura en la solubilidad
- 12.5** Efecto de la presión en la solubilidad de los gases
- 12.6** Propiedades coligativas de las disoluciones de no electrolitos
- 12.7** Propiedades coligativas de las disoluciones de electrolitos
- 12.8** Coloides

12.1 Tipos de disoluciones

En la sección 4.1 se estableció que una disolución es una mezcla homogénea de dos o más sustancias. Debido a que esta definición no restringe, en modo alguno, la naturaleza de las sustancias involucradas, se distinguen seis tipos de disoluciones, dependiendo del estado físico original (sólido, líquido o gaseoso) de los componentes. En la tabla 12.1 se presentan ejemplos de cada uno de estos tipos.

En este capítulo se estudiarán las disoluciones que incluyen, por lo menos, un componente líquido, es decir, disoluciones gas-líquido, líquido-líquido y sólido-líquido. Quizá no sorprenda el hecho de que el disolvente líquido en la mayoría de las disoluciones que se estudiarán es agua.

Los químicos también diferencian las disoluciones por su capacidad para disolver un soluto. Una **disolución saturada** contiene la máxima cantidad de un soluto que se disuelve en un disolvente en particular, a una temperatura específica. Una **disolución no saturada** contiene menor cantidad de soluto que la que es capaz de disolver. Un tercer tipo, una **disolución sobresaturada**, contiene más soluto que el que puede haber en una disolución saturada. Las disoluciones sobresaturadas no son muy estables. Con el tiempo, una parte del soluto se separa de la disolución sobresaturada en forma de cristales. La **cristalización** es el proceso en el cual un soluto disuelto se separa de la disolución y forma cristales (figura 12.1). Observe que tanto la precipitación como la cristalización

Tabla 12.1 Tipos de disoluciones

Componente 1	Componente 2	Estado de la disolución resultante	Ejemplos
Gas	Gas	Gas	Aire
Gas	Líquido	Líquido	Agua gaseosa (CO ₂ en agua)
Gas	Sólido	Sólido	H ₂ gaseoso en paladio
Líquido	Líquido	Líquido	Etanol en agua
Sólido	Líquido	Líquido	NaCl en agua
Sólido	Sólido	Sólido	Bronce (Cu/Zn), soldadura (Sn/Pb)

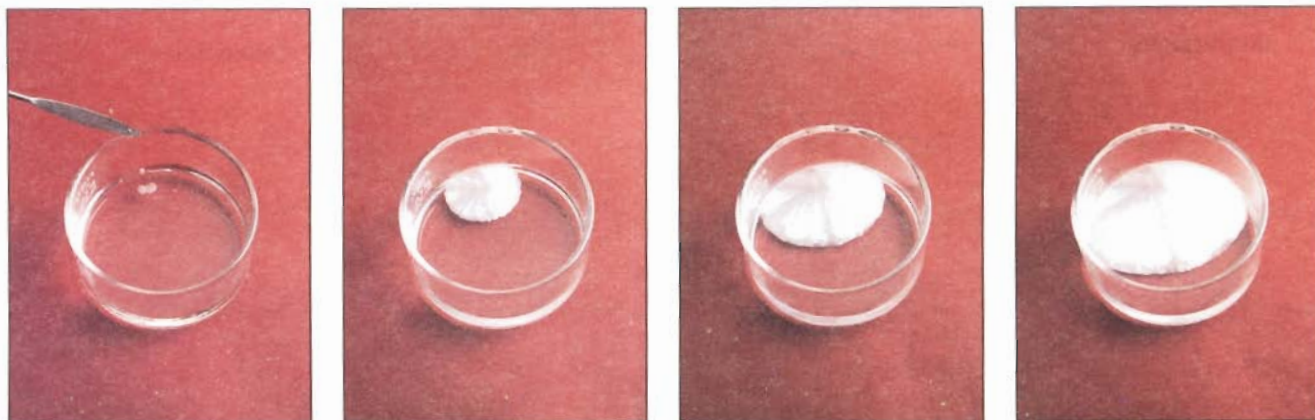


FIGURA 12.1 En una disolución sobresaturada de acetato de sodio (izquierda), al agregar un pequeño cristal como semilla se forman rápidamente cristales de acetato de sodio.

describen la separación de un exceso de la sustancia sólida a partir de la disolución sobresaturada. Sin embargo, los sólidos que se forman durante estos dos procesos tienen apariencia diferente. En general se piensa que los precipitados están formados por partículas pequeñas, mientras que los cristales pueden ser grandes y bien formados.

12.2 Una visión molecular del proceso de disolución

Las atracciones intermoleculares que mantienen juntas a las moléculas en líquidos y sólidos también tienen un papel importante en la formación de las disoluciones. Cuando una sustancia (el soluto) se disuelve en otra (el disolvente), las partículas del soluto se dispersan en el disolvente. Las partículas de soluto ocupan posiciones que estaban ocupadas por moléculas de disolvente. La facilidad con la que una partícula de soluto reemplaza a una molécula de disolvente depende de la fuerza relativa de tres tipos de interacciones:

- interacción disolvente-disolvente
- interacción soluto-soluto
- interacción disolvente-soluto

Por simplificación, se entiende que el proceso de disolución se lleva a cabo en tres etapas diferentes (figura 12.2). La etapa 1 es la separación de las moléculas del disolvente y la etapa 2 implica la separación de las moléculas del soluto. Estas etapas requieren de energía para romper las fuerzas de atracción intermoleculares; como consecuencia, son endotérmicas. En la etapa 3 las moléculas del disolvente y del soluto se mezclan. Este proceso puede ser exotérmico o endotérmico. El calor de disolución $\Delta H_{\text{disolución}}$ está dado por

$$\Delta H_{\text{disolución}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Si la atracción soluto-disolvente es mayor que la atracción disolvente-disolvente y que la atracción soluto-soluto, el proceso de disolución será favorable o exotérmico ($\Delta H_{\text{disolución}} < 0$). Si la interacción soluto-disolvente es más débil que las interacciones disolvente-disolvente y soluto-soluto, el proceso de disolución será endotérmico ($\Delta H_{\text{disolución}} > 0$).

Resulta sorprendente el hecho de que un soluto pueda disolverse en un disolvente si la atracción entre sus propias moléculas es más fuerte que la atracción soluto-disolvente. El proceso de disolución, al igual que todos los procesos físicos y químicos, está regido

En la sección 6.6 se estudió el proceso de disolución desde un punto de vista macroscópico.



Disolución de un compuesto covalente

Esta ecuación es una aplicación de la ley de Hess.

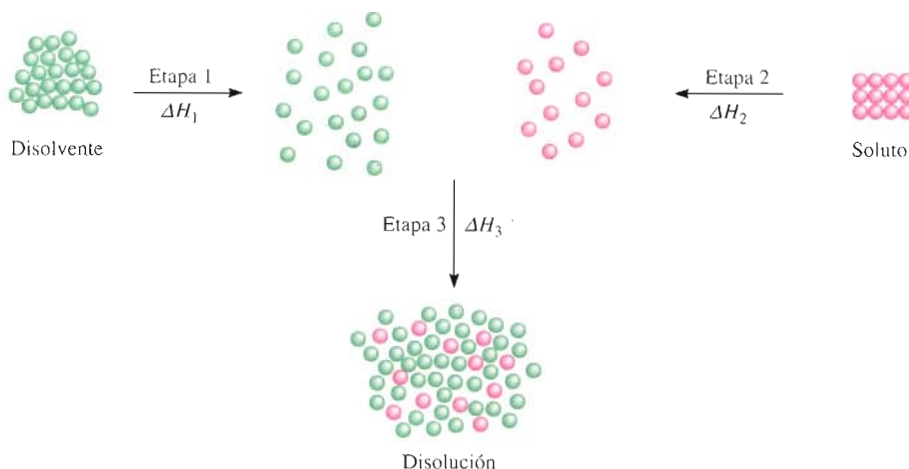
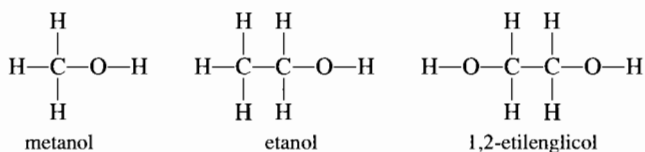
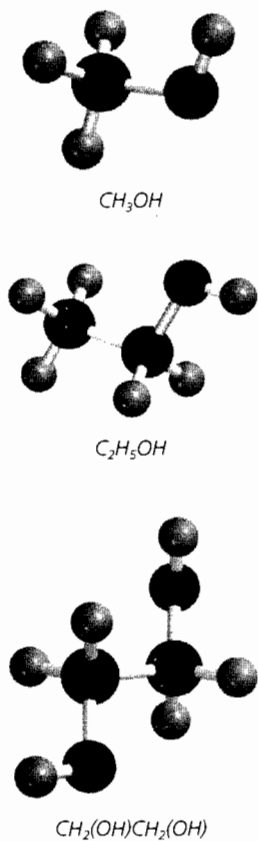


FIGURA 12.2 Un enfoque molecular del proceso de disolución concebido en tres etapas: Primero se separan las moléculas del disolvente y del soluto (etapas 1 y 2). Después se mezclan las moléculas del disolvente y del soluto (etapa 3).

por dos factores. Uno es el factor energético, que determina si un proceso de disolución es exotérmico o endotérmico. El segundo factor se refiere a la tendencia hacia el desorden inherente a todos los procesos naturales. Lo mismo que las cartas de una baraja se mezclan al barajarse, cuando se mezclan las moléculas de soluto y de disolvente para formar una disolución, hay un incremento de aleatoriedad, o desorden. En estado puro, el disolvente y el soluto poseen cierto grado de orden, que se caracteriza por la disposición más o menos regular de átomos, moléculas o iones en el espacio tridimensional. Gran parte de este orden se destruye cuando el soluto se disuelve en el disolvente (véase la figura 12.2). Por tanto, el proceso de disolución se ve acompañado por un aumento del desorden. Es este aumento en el desorden del sistema lo que favorece la solubilidad de una sustancia, incluso si el proceso de disolución es endotérmico.

La solubilidad es una medida de la cantidad de soluto que se disolverá en cierto disolvente a una temperatura específica. El dicho "lo semejante disuelve a lo semejante" es de gran ayuda para predecir la solubilidad de una sustancia en un determinado disolvente. Esta expresión significa que es probable que dos sustancias cuyas fuerzas intermoleculares son del mismo tipo y magnitud sean solubles entre sí. Por ejemplo, tanto el tetracloruro de carbono (CCl_4) como el benceno (C_6H_6) son líquidos no polares. Las únicas fuerzas intermoleculares presentes en estas sustancias son las fuerzas de dispersión (véase la sección 11.2). Cuando se mezclan estos dos líquidos, rápidamente se disuelven uno en otro, porque las fuerzas de atracción entre las moléculas de CCl_4 y de C_6H_6 son parecidas en magnitud a las fuerzas que se dan entre las moléculas de CCl_4 y entre las moléculas de C_6H_6 . Se dice que dos líquidos son *miscibles* si son *completamente solubles entre sí en todas proporciones*. Los alcoholes, como el metanol, etanol y 1,2-etilenglicol son miscibles con agua porque forman puentes de hidrógeno con las moléculas de agua:



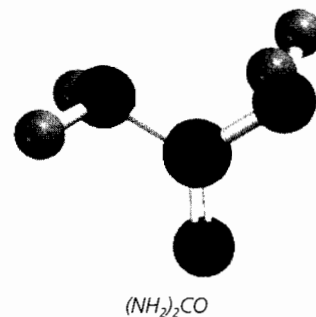
Las reglas que se muestran en la tabla 4.2 (página 109) permiten predecir la solubilidad en agua de un compuesto iónico en particular. Cuando el cloruro de sodio se disuelve en agua, los iones se estabilizan en disolución por la hidratación, que implica interacciones ion-dipolo. En general, es posible predecir que los compuestos iónicos serán mucho más solubles en disolventes polares, como agua, amoníaco líquido y fluoruro de hidrógeno líquido, que en disolventes no polares, como benceno y tetracloruro de carbono. Debido a que las moléculas de los disolventes no polares carecen de un momento dipolar, no pueden solvatar a los iones Na^+ y Cl^- . (*Solvatación* es el proceso mediante el cual un ion o una molécula es rodeado por moléculas del disolvente, distribuidas de una forma específica. Cuando el disolvente es agua, este proceso se llama *hidratación*.) Las interacciones intermoleculares que predominan entre los iones y los compuestos no polares son las interacciones ion-dipolo inducido, que son mucho más débiles que las interacciones ion-dipolo. Como consecuencia, los compuestos iónicos por lo general son muy poco solubles en disolventes no polares.

En el siguiente ejemplo se muestra cómo predecir la solubilidad a partir del conocimiento de las fuerzas intermoleculares en el soluto y en el disolvente.

Ejemplo 12.1 Prediga la solubilidad relativa en cada uno de los siguientes casos: a) Br_2 en benceno (C_6H_6) ($\mu = 0$ D) y en agua ($\mu = 1.87$ D), b) KCl en tetracloruro de carbono ($\mu = 0$ D) y en amoníaco líquido ($\mu = 1.46$ D), c) urea ($\text{NH}_2)_2\text{CO}$ en disulfuro de carbono ($\mu = 0$ D) y en agua.

Razonamiento y solución Por lo general, para predecir la solubilidad se sigue el principio de que "lo semejante disuelve a lo semejante".

- a) Br₂ es una molécula no polar y por tanto es más soluble en C₆H₆, que también es no polar, que en agua. Las únicas fuerzas intermoleculares entre Br₂ y C₆H₆ son fuerzas de dispersión.
- b) KCl es un compuesto iónico. Para que se disuelva, los iones individuales K⁺ y Cl⁻ deben estabilizarse por interacciones ion-dipolo. Debido a que el tetracloruro de carbono no tiene momento dipolar, el cloruro de potasio debe ser más soluble en amoniaco líquido, que es una molécula polar con un momento dipolar grande.
- c) A partir de la estructura de la urea se espera que sea una molécula polar. Debido a que el disulfuro de carbono es no polar, las fuerzas intermoleculares entre urea y disulfuro de carbono son dipolo-dipolo inducido y de dispersión. Por otra parte, la urea puede formar puentes de hidrógeno con el agua, por lo que debe ser más soluble en este último disolvente.



Problema similar: 12.11.

Ejercicio ¿El yodo (I₂) es más soluble en agua o en disulfuro de carbono (CS₂)?

12.3 Unidades de concentración

El estudio cuantitativo de una disolución requiere que se conozca su *concentración*, es decir, la cantidad de soluto presente en una determinada cantidad de una disolución. Los químicos utilizan varias unidades de concentración diferentes; cada una de ellas tiene ciertas ventajas, así como algunas limitaciones. Se examinarán las cuatro unidades de concentración más comunes: porcentaje en masa, fracción molar, molaridad y molalidad.

Tipos de unidades de concentración

Porcentaje en masa

El **porcentaje en masa** (también llamado *porcentaje en peso* o *peso porcentual*) es la relación de la masa de un soluto en la masa de la disolución, multiplicado por 100%:

$$\begin{aligned} \text{porcentaje en masa de soluto} &= \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de soluto} + \text{masa de disolvente}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de disolución}} \times 100\% \end{aligned} \tag{12.1}$$

El porcentaje en masa no tiene unidades porque es una relación de cantidades semejantes.

Ejemplo 12.2 Una muestra de 0.892 g de cloruro de potasio (KCl) se disuelve en 54.6 g de agua. ¿Cuál es el porcentaje en masa de KCl en esta disolución?

Razonamiento y solución En este caso se aplica directamente la ecuación (12.1). Se escribe

$$\begin{aligned} \text{porcentaje en masa de KCl} &= \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de la disolución}} \times 100\% \\ &= \frac{0.892 \text{ g}}{0.892 \text{ g} + 54.6 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 1.61\% \end{aligned}$$

Problema similar: 12.15.

Ejercicio Una muestra de 6.44 g de naftaleno (C₁₀H₈) se disuelve en 80.1 g de benceno (C₆H₆). Calcule el porcentaje en masa de naftaleno en esta disolución.

Fracción molar (X)

El concepto de fracción molar se introdujo en la sección 5.6. La fracción molar de un componente de una disolución, el componente A, se representa como X_A y se define como

$$\begin{aligned} \text{porcentaje en masa de soluto} &= \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de soluto} + \text{masa de disolvente}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de disolución}} \times 100\% \end{aligned}$$

La fracción molar no tiene unidades, debido a que también representa una relación de dos cantidades semejantes.

Molaridad (M)

Para cálculos que impliquen la molaridad, véase el ejemplo 4.6.

En la sección 4.5 se definió la molaridad como el número de moles de soluto en 1 litro de disolución, es decir,

$$\text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}}$$

Por tanto, las unidades de la molaridad son moles/L.

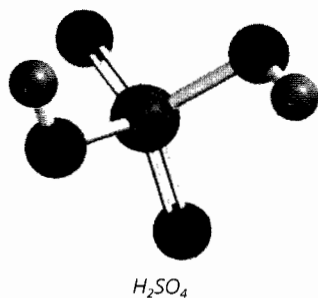
Molalidad (m)

La **molalidad** es el número de moles de soluto disueltas en 1 kg (1 000 g) de un disolvente, es decir,

$$\text{molalidad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{masa de disolvente (kg)}} \tag{12.2}$$

Por ejemplo, para preparar una disolución acuosa de sulfato de sodio (Na₂SO₄) 1 molal, o 1 m, es necesario disolver 1 mol (142.0 g) de la sustancia en 1 000 g (1 kg) de agua. Dependiendo de la naturaleza de la interacción soluto-disolvente, el volumen final de la disolución será mayor o menor de 1 000 mL. También es posible, aunque poco probable, que el volumen final sea igual a 1 000 mL.

En el siguiente ejemplo se muestra cómo calcular la molalidad de una disolución.



Ejemplo 12.3 Calcule la molalidad de una disolución de ácido sulfúrico que contiene 24.4 g de ácido sulfúrico en 198 g de agua. La masa molar del ácido sulfúrico es 98.08 g.

Razonamiento y solución A partir de la masa molar conocida del ácido sulfúrico, es posible calcular la molalidad en dos etapas. Primero, es necesario calcular el número de gramos de ácido sulfúrico disuelto en 1 000 g (1 kg) de agua. A continuación, se convierte el número de gramos en número de moles. Combinando estas dos etapas, se escribe

$$\begin{aligned} \text{molalidad} &= \frac{\text{moles de soluto}}{\text{masa de disolvente (kg)}} \\ &= \frac{24.4 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{198 \text{ g H}_2\text{O}} \times \frac{1\,000 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98.08 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \\ &= 1.26 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 / \text{kg H}_2\text{O} \\ &= 1.26 \text{ m} \end{aligned}$$

Problema similar: 12.17.

Ejercicio ¿Cuál es la molalidad de una disolución que contiene 7.78 g de urea [(NH₂)₂CO] en 203 g de agua?

Comparación entre las unidades de concentración

La elección de una unidad de concentración depende del propósito del experimento. Por ejemplo, la fracción molar no se utiliza para expresar la concentración de las disoluciones para valoraciones o para análisis gravimétricos, pero es apropiada para el cálculo de presiones parciales de los gases (véase la sección 5.6) y para trabajar con presiones de vapor de las disoluciones (que se analizará más adelante, en este capítulo).

La ventaja de la molaridad radica en que, por lo general, es más fácil medir el volumen de una disolución, utilizando matraces volumétricos calibrados con precisión, que pesar el disolvente, como se vio en la sección 4.5. Por esta razón, en general se prefiere la molaridad sobre la molalidad. Por otra parte, la molalidad es independiente de la temperatura, ya que la concentración se expresa en número de moles de soluto y masa de disolvente. El volumen de una disolución aumenta al incrementarse la temperatura, de modo que una disolución que es 1.0 *M* a 25°C podría llegar a ser 0.97 *M* a 45°C debido al aumento del volumen. La dependencia de la concentración con la temperatura puede afectar de manera significativa la exactitud de un experimento. Por tanto, en algunas ocasiones es preferible utilizar molalidad en lugar de molaridad.

El porcentaje en masa es semejante a la molalidad en que es independiente de la temperatura. Más aún, como se define en términos de relación de masa de soluto y masa de disolución, no es necesario conocer la masa molar del soluto para calcular el porcentaje en masa.

Algunas veces es necesario convertir una unidad de concentración de una disolución en otra; por ejemplo, cuando se emplea la misma disolución en diferentes experimentos que requieren diferentes unidades de concentración para los cálculos. Suponga que se quiere expresar la concentración de una disolución de glucosa (C₆H₁₂O₆) 0.396 *m* en molaridad. Se sabe que hay 0.396 moles de glucosa en 1 000 g del disolvente y se necesita determinar el volumen de esta disolución. Primero, se calcula la masa de la disolución a partir de la masa molar de la glucosa:

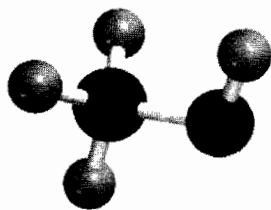
$$\left(0.396 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \times \frac{180.2 \text{ g}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) + 1\,000 \text{ g H}_2\text{O disolución} = 1\,071 \text{ g}$$

La siguiente etapa es la determinación experimental de la densidad de la disolución, encontrándose que es de 1.16 g/mL. Ahora es posible expresar el volumen de la disolución en mililitros como 1 071 g/(1.16 g/mL). Por último, la molaridad de la disolución está dada por

$$\begin{aligned} \text{molaridad} &= \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}} \\ &= 0.396 \text{ mol} \times \frac{1.16 \text{ g/mL}}{1\,071 \text{ g}} \times \frac{1\,000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \\ &= 0.429 \text{ M} \end{aligned}$$

Como se observa, la densidad de la disolución se utiliza como un factor de conversión entre molalidad y molaridad.

A continuación se muestran dos ejemplos de conversión de unidades de concentración.


 CH_3OH

Ejemplo 12.4 La densidad de una disolución acuosa de metanol (CH_3OH) 2.45 M es 0.976 g/mL. ¿Cuál es la molalidad de la disolución? La masa molar del metanol es 32.04 g.

Razonamiento y solución Para calcular la molalidad es necesario conocer el número de moles de metanol en 1 kg de disolvente. Esto puede hacerse en dos etapas. Primero, se calcula la masa de disolvente en 1 L de la disolución. La masa total de 1 L de una disolución de metanol 2.45 M es

$$1 \text{ L disolución} \times \frac{1 \text{ 000 mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \times \frac{0.976 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} = 976 \text{ g disolución}$$

Debido a que esta disolución contiene 2.45 moles de metanol, la cantidad de agua en la disolución es

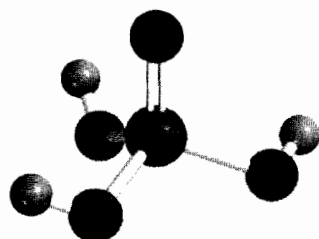
$$976 \text{ g disolución} - \left(2.45 \text{ mol } \text{CH}_3\text{OH} \times \frac{32.04 \text{ g } \text{CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{OH}} \right) = 898 \text{ g H}_2\text{O}$$

Ahora es posible calcular la molalidad de la disolución:

$$\begin{aligned} \text{molalidad} &= \frac{2.45 \text{ mol } \text{CH}_3\text{OH}}{898 \text{ g H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ 000 g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} \\ &= \frac{2.73 \text{ mol } \text{CH}_3\text{OH}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} \\ &= 2.73 \text{ m} \end{aligned}$$

Problemas similares: 12.18, 12.19.

Ejercicio Calcule la molalidad de una disolución de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 5.86 M cuya densidad es 0.927 g/mL.


 H_3PO_4

Ejemplo 12.5 Calcule la molalidad de una disolución acuosa de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 35.4 por ciento (en masa). La masa molar del ácido fosfórico es 98.00 g.

Razonamiento y solución Para resolver este tipo de problemas es conveniente suponer que se tienen 100.0 g de la disolución. Si la masa de ácido fosfórico es 35.4%, o 35.4 g, el porcentaje y la masa de agua será $100.0\% - 35.4\% = 64.6\%$ o 64.6 g. A partir de la masa molar del ácido fosfórico se calcula la molalidad en dos etapas. Primero, es necesario calcular el número de gramos de ácido fosfórico disueltos en 1 000 g (1 kg) de agua. A continuación, se debe convertir el número de gramos en número de moles. Combinando estas dos etapas, se escribe

$$\begin{aligned} \text{molalidad} &= \frac{35.4 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4}{64.6 \text{ g H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ 000 g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol } \text{H}_3\text{PO}_4}{98.00 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4} \\ &= 5.59 \text{ mol } \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{kg H}_2\text{O} \\ &= 5.59 \text{ m} \end{aligned}$$

Problema similar: 12.24.

Ejercicio Calcule la molalidad de una disolución acuosa de cloruro de sodio al 44.6% (en masa).

12.4 Efecto de la temperatura en la solubilidad

Recuerde que la solubilidad se define como la máxima cantidad de un soluto que se puede disolver en una determinada cantidad de un disolvente a una temperatura específica. La temperatura afecta la solubilidad de la mayoría de las sustancias. En esta sección se analizará el efecto de la temperatura sobre la solubilidad de sólidos y gases.

La solubilidad de los sólidos y la temperatura

En la figura 12.3 se muestra la dependencia de la solubilidad de algunos compuestos iónicos en agua con la temperatura. En la mayoría de los casos, aunque no en todos, la solubilidad de una sustancia sólida aumenta con la temperatura. Sin embargo, no hay una correlación clara entre el signo del $\Delta H_{\text{disolución}}$ y la variación de la solubilidad con la temperatura. Por ejemplo, el proceso de disolución del CaCl_2 es exotérmico y el del NH_4NO_3 es endotérmico. Pero la solubilidad de ambos compuestos aumenta al incrementarse la temperatura. En general, el efecto de la temperatura sobre la solubilidad debe determinarse en forma experimental.

Cristalización fraccionada

La dependencia de la solubilidad de un sólido con respecto a la temperatura varía de manera considerable, como se muestra en la figura 12.3. Por ejemplo, la solubilidad de NaNO_3 aumenta rápidamente con la temperatura, mientras que la de NaBr casi no cambia. Esta gran variación proporciona una forma para obtener sustancias puras a partir de mezclas. La **cristalización fraccionada** es la separación de una mezcla de sustancias en sus componentes puros con base en sus diferentes solubilidades.

Suponga que se tiene una muestra de 90 g de KNO_3 contaminada con 10 g de NaCl . Para purificar el KNO_3 , la mezcla se disuelve en 100 mL de agua a 60°C y entonces la disolución se enfría de manera gradual hasta 0°C . A esta temperatura las solubilidades de

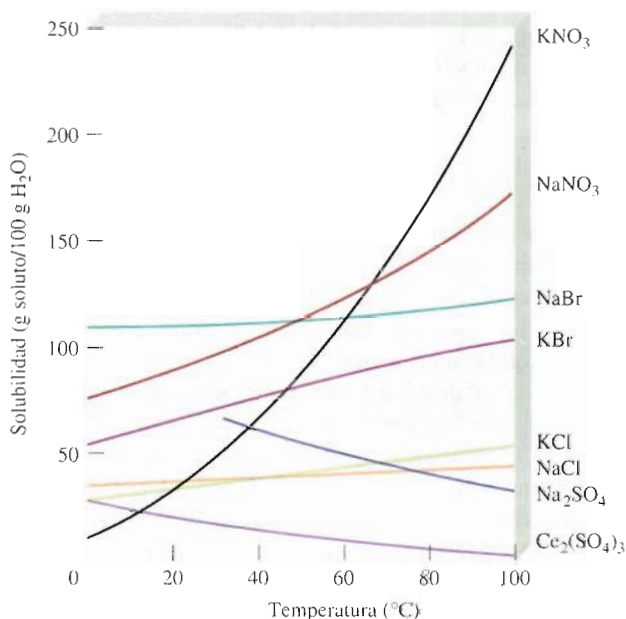
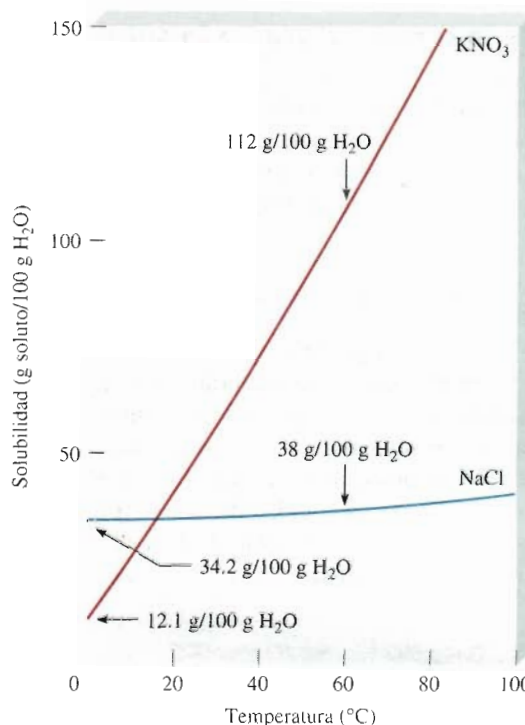


FIGURA 12.3 Dependencia de la solubilidad en agua de algunos compuestos iónicos con la temperatura.

FIGURA 12.4 Solubilidades de KNO_3 y $NaCl$ a $0^\circ C$ y a $60^\circ C$. La diferencia de su dependencia con respecto a la temperatura permite la separación de uno de estos compuestos, a partir de una disolución que los contiene a ambos, por cristalización fraccionada.



KNO_3 y de $NaCl$ son $12.1 \text{ g}/100 \text{ g}$ de H_2O y $34.2 \text{ g}/100 \text{ g}$ de H_2O , respectivamente. Así, se separarán de la disolución $(90 - 12) \text{ g}$, o 78 g de KNO_3 , pero todo el $NaCl$ permanecerá disuelto (figura 12.4). De esta forma, se obtiene alrededor del 90% de la cantidad original de KNO_3 en forma pura. Los cristales de KNO_3 se pueden separar de la disolución por filtración.

Muchos de los compuestos sólidos, inorgánicos y orgánicos, que se utilizan en el laboratorio se purifican mediante la cristalización fraccionada. Por lo general el método funciona mejor si el compuesto que se va a purificar tiene una curva de solubilidad con una gran pendiente, es decir, si es mucho más soluble a altas temperaturas que a temperaturas bajas. De otra manera, una gran parte del compuesto permanecerá disuelto a medida que se enfría la disolución. La cristalización fraccionada también funciona bien si la cantidad de impurezas en la disolución es relativamente pequeña.

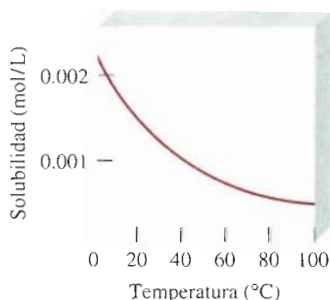


FIGURA 12.5 Dependencia de la solubilidad del O_2 gaseoso en agua con respecto a la temperatura. Observe que la solubilidad disminuye a medida que aumenta la temperatura. La presión del gas sobre la disolución es 1 atm .

La solubilidad de los gases y la temperatura

La solubilidad de los gases en agua por lo general disminuye al aumentar la temperatura (figura 12.5). Cuando se calienta agua en un recipiente, se pueden ver las burbujas de aire que se forman en las paredes del recipiente antes de que hierva el agua. A medida que aumenta la temperatura, las moléculas de aire disueltas “hierven y salen” de la disolución incluso antes de que el agua misma hierva.

La disminución de la solubilidad del oxígeno molecular en agua caliente tiene una relación directa con la *contaminación térmica*, es decir, el aumento de la temperatura del ambiente (en particular, acuífero) a temperaturas que resultan dañinas para los seres que la habitan. Se calcula que cada año se utilizan, en Estados Unidos, alrededor de 1×10^{14} galones de agua para enfriamiento industrial, principalmente en la producción de energía eléctrica y nuclear. Este proceso calienta el agua que regresa a los ríos y lagos, de donde se tomó. Los ecologistas están muy preocupados por el efecto de la contaminación térmica en la vida acuática. Los peces, al igual que otros animales de sangre fría,

tienen mucha mayor dificultad que los humanos para adaptarse a las rápidas fluctuaciones de la temperatura del medio ambiente. Un aumento en la temperatura del agua acelera la velocidad de su metabolismo, que generalmente se duplica por cada aumento de 10°C . La aceleración del metabolismo aumenta la necesidad de oxígeno de los peces al mismo tiempo que disminuye el suministro de oxígeno debido a su menor solubilidad en agua caliente. Es necesario encontrar formas eficaces de enfriamiento de las plantas generadoras de energía que causen el menor daño al medio ambiente biológico.

Por otra parte, el conocimiento de la variación de la solubilidad de los gases con la temperatura sirve de ayuda en la práctica de un deporte popular como la pesca. Durante un caluroso día de verano, un pescador con experiencia escoge una zona profunda en el río o lago, para atrapar a su presa. Debido a que el contenido de oxígeno es mayor en las regiones más profundas, que además son las más frías, la mayoría de los peces se encontrarán allí.

12.5 Efecto de la presión en la solubilidad de los gases

Para todos los propósitos prácticos, la presión externa no tiene influencia sobre la solubilidad de líquidos y sólidos, pero afecta enormemente la solubilidad de los gases. La relación cuantitativa entre la solubilidad de los gases y la presión está dada por la **ley de Henry**,¹ que establece que *la solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión del gas sobre la disolución*:

$$c \propto P$$

$$c = kP \quad (12.3)$$

Aquí, c es la concentración molar (mol/L) del gas disuelto; P es la presión (en atmósferas) del gas sobre la disolución y, para un gas determinado, k es una constante que sólo depende de la temperatura. Las unidades de la constante k son mol/L · atm. Como se observa, cuando la presión del gas es de 1 atm, c es *numéricamente* igual a k . Si hay varios gases presentes, P es la presión parcial.

La ley de Henry se entiende cualitativamente en términos de la teoría cinética molecular. La cantidad de un gas que se disolverá en un disolvente depende de la frecuencia de colisión de las moléculas del gas con la superficie del líquido y que queden atrapadas en la fase condensada. Suponga que se tiene un gas en equilibrio dinámico con una disolución (figura 12.6a). En cada instante, el número de moléculas de gas que

Cada gas tiene un valor diferente de k a una determinada temperatura.

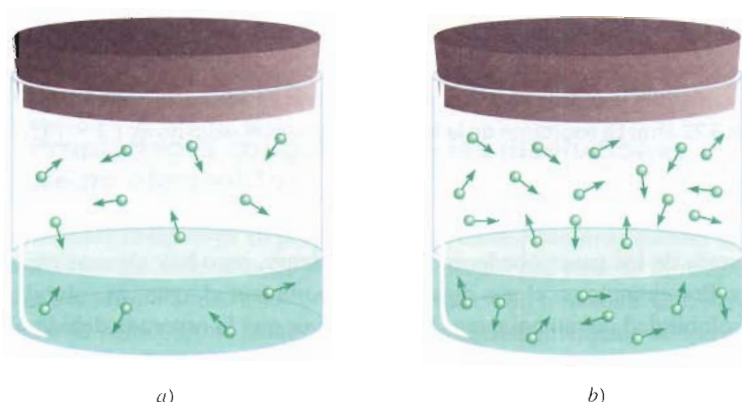


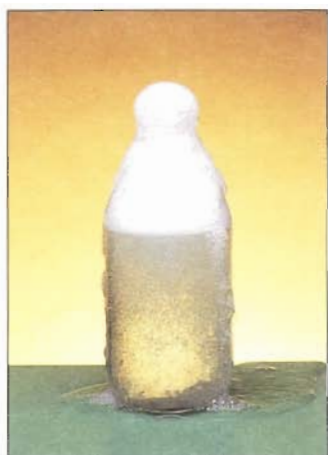
FIGURA 12.6 Una interpretación molecular de la ley de Henry. Cuando la presión parcial del gas sobre la disolución aumenta de a) a b), la concentración del gas disuelto también aumenta, de acuerdo con la ecuación (12.3).

¹ William Henry (1775-1836). Químico inglés. La principal contribución de Henry a la ciencia fue el descubrimiento de la ley que describe la solubilidad de los gases y que lleva su nombre.

entran a la disolución es igual al número de moléculas disueltas que pasan a la fase gaseosa. Si la presión parcial del gas es mayor (figura 12.6b), se disuelven más moléculas en el líquido porque hay más moléculas que chocan con la superficie del líquido. Este proceso continúa hasta que la concentración de la disolución es de nuevo tal que el número de moléculas que salen de la disolución por segundo, es igual al número de las que entran a ella. Debido al aumento de la concentración de moléculas tanto en la fase gaseosa como en la disolución, este número es mayor en *b*) que en *a*), en donde la presión parcial es menor.

Una demostración práctica de la ley de Henry es la efervescencia que se produce cuando se abre una botella de bebida gaseosa. Antes de sellar la botella con la bebida, se somete a presión con una mezcla de aire y CO_2 saturada con vapor de agua. Debido a la alta presión parcial del CO_2 en la mezcla gaseosa, la cantidad de este gas que se disuelve en la bebida es mucho mayor que la que se disolvería en condiciones atmosféricas normales. Cuando se destapa la botella escapan los gases hasta que la presión de la botella iguala a la presión atmosférica y la cantidad de CO_2 que permanece en la bebida está determinada sólo por la presión parcial atmosférica normal del CO_2 , que es 0.0003 atm. El exceso de CO_2 disuelto sale de la disolución, causando la efervescencia.

En el ejemplo 12.6 se aplica la ley de Henry al nitrógeno gaseoso.



Efervescencia de una bebida gaseosa. La botella se agitó antes de destaparla para exagerar la salida del CO_2 .

Ejemplo 12.6 La solubilidad en agua del nitrógeno gaseoso puro a 25°C y 1 atm es 6.8×10^{-4} mol/L. ¿Cuál es la concentración de nitrógeno disuelto en el agua en condiciones atmosféricas? La presión parcial del nitrógeno gaseoso en la atmósfera es 0.78 atm.

Razonamiento y solución Para calcular la concentración del nitrógeno gaseoso disuelto en condiciones atmosféricas, es necesario calcular la constante de Henry para el gas mediante la ecuación (12.3):

$$\begin{aligned} c &= kP \\ 6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} &= k (1 \text{ atm}) \\ k &= 6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm} \end{aligned}$$

Por tanto, la solubilidad del nitrógeno gaseoso en agua es

$$\begin{aligned} c &= (6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm})(0.78 \text{ atm}) \\ &= 5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \\ &= 5.3 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

Comentario La disminución en la solubilidad es el resultado del abatimiento de la presión de 1 atm a 0.78 atm.

Ejercicio Calcule la concentración molar de oxígeno en agua a 25°C para una presión parcial de 0.22 atm. La constante de la ley de Henry para el oxígeno es 1.3×10^{-3} mol/L · atm.

La mayoría de los gases obedecen la ley de Henry, pero hay algunas excepciones importantes. Por ejemplo, si el gas disuelto *reacciona* con el agua, su solubilidad será mayor. La solubilidad del amoníaco es mucho mayor que la esperada debido a la reacción



Esta reacción puede servir para hacer una demostración colorida, como se observa en la figura 12.7. El dióxido de carbono también reacciona con el agua como sigue:

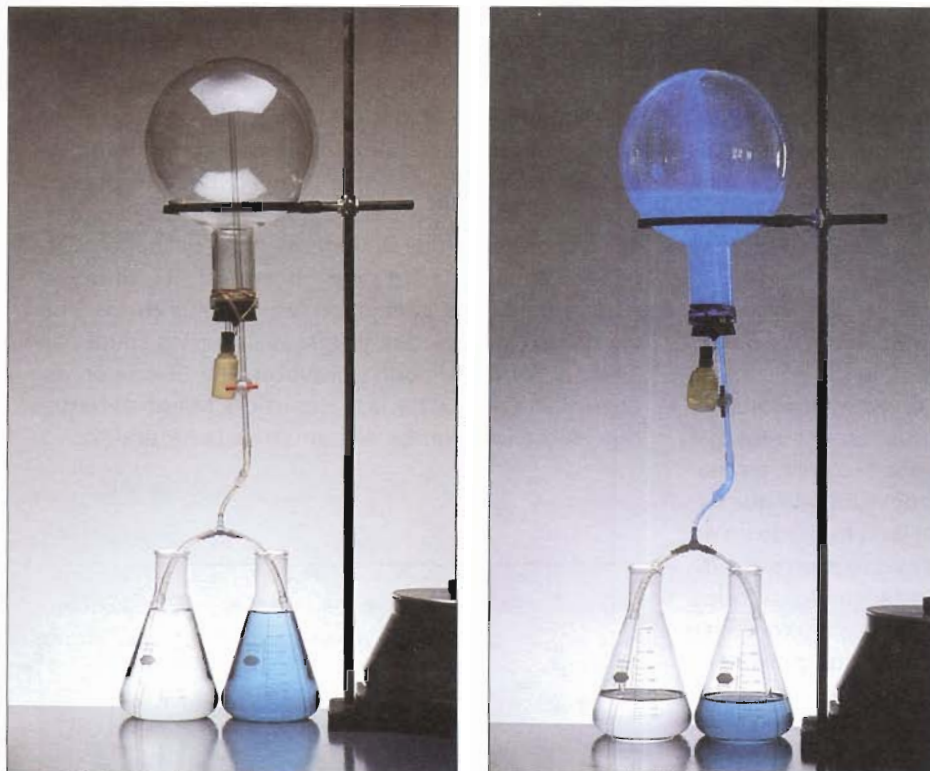
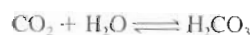


FIGURA 12.7 El dispositivo de la fuente de amoníaco. (Izquierda) El matraz de fondo redondo invertido se llena con amoníaco gaseoso. (Derecha) Cuando se introduce una pequeña cantidad de agua al matraz presionando el frasco de polietileno, la mayor parte del amoníaco gaseoso se disuelve en el agua, lo que genera un vacío parcial. La presión atmosférica fuerza a los líquidos de los dos matraces Erlenmeyer a subir hacia el matraz de fondo redondo. Al mezclarse los dos líquidos se inicia una reacción química que se ve acompañada por la emisión de una luz de color azul.



Otro ejemplo interesante es la disolución de oxígeno molecular en la *sangre*. Normalmente, el oxígeno gaseoso es sólo ligeramente soluble en agua (véase el ejercicio del ejemplo 12.6). Sin embargo, su solubilidad en la sangre aumenta en gran proporción debido al alto contenido de moléculas de hemoglobina (Hb) en ella. Cada molécula de hemoglobina puede unirse a cuatro moléculas de oxígeno que, finalmente, son liberadas en los tejidos para su utilización en el metabolismo:



Éste es el proceso que explica la gran solubilidad del oxígeno molecular en la sangre.

En la sección La química en acción de la página 480 se explica la razón de un desastre natural mediante la ley de Henry.

12.6 Propiedades coligativas de las disoluciones de no electrólitos

Las *propiedades coligativas* (o propiedades colectivas) son *propiedades que dependen sólo del número de partículas de soluto en la disolución y no de la naturaleza de las partículas del soluto*. Todas estas propiedades tienen un mismo origen, todas dependen del número de partículas de soluto presentes, independientemente de que sean átomos, iones o moléculas. Las propiedades coligativas son la disminución de la presión de vapor, la elevación del punto de ebullición, la disminución del punto de congelación y la presión osmótica. Para el estudio de las propiedades coligativas de disoluciones de no electrólitos es importante recordar que se está hablando de disoluciones relativamente diluidas, es decir, disoluciones cuyas concentraciones son $\leq 0.2 M$.

La química en acción

El lago asesino

El desastre ocurrió muy rápido y sin aviso. El 21 de agosto de 1986, el lago Nyos, en Camerún, un pequeño país en la costa oeste de África, de manera repentina arrojó una densa nube de dióxido de carbono que llegó rápidamente al valle, donde asfixió a alrededor de 1 700 personas y muchos animales.

¿Cómo sucedió esta tragedia? El lago Nyos está estratificado en capas que no se mezclan. Hay una barrera que separa el agua potable de la superficie y de la parte del fondo, formada por una densa disolución que contiene minerales y gases disueltos, entre los que se encuentra el CO_2 . El CO_2 gaseoso proviene de manantiales de aguas carbonatadas del subsuelo que llegan, por percolación, al fondo del lago formado en un volcán. Como la presión del agua es mayor en el fondo del lago, la concentración de CO_2 se acumula en forma gradual hasta un nivel peligroso, de acuerdo con la ley de Henry. No se conoce con exactitud qué provocó la liberación del CO_2 , pero se cree que un terremoto, algún deslizamiento de tierra o incluso los fuertes vientos pudieron haber alterado el delicado equilibrio del lago, generando olas que mezclaron las capas de agua. Cuando el agua del fondo emergió, el CO_2 disuelto se separó de la disolución, como sucede cuando se destapa una botella de bebida gaseosa. Como el CO_2 es más pesado que el aire, viaja cerca del suelo y por ello literalmente extinguió un pueblo que se encontraba a 15 millas de distancia.

Actualmente, a más de 15 años del accidente, los científicos están preocupados porque consideran que la concentración de CO_2 en el fondo del lago Nyos poco a poco alcanza otra vez el nivel de saturación. Para prevenir la repetición de la tragedia se ha probado bombear el agua del fondo para liberar el CO_2 disuelto, pero este método, además de resultar muy costoso, ha generado controversias, ya que al alterar las aguas cercanas al fondo se podría provocar una liberación incontrolable de CO_2 hacia la superficie. Mientras tanto, representa una bomba de tiempo de la naturaleza.



Lago Nyos.

Disminución de la presión de vapor

Si un soluto es *no volátil* (es decir, *no tiene una presión de vapor que se pueda medir*), la presión de vapor de sus disoluciones siempre es menor que la del disolvente puro. Así, la relación entre la presión de vapor de la disolución y la presión de vapor del disolvente puro depende de la concentración del soluto en la disolución. Esta relación se expresa por la *ley de Raoult*,² que establece que *la presión parcial de un disolvente en una disolución, P_1 , está dada por la presión de vapor del disolvente puro, P_1° , multiplicada por la fracción molar del disolvente en la disolución, X_1 :*

$$P_1 = X_1 P_1^\circ \quad (12.4)$$

En una disolución que contenga sólo un soluto, $X_1 = 1 - X_2$, donde X_2 es la fracción molar del soluto. Por tanto, la ecuación (12.4) se puede reescribir como

$$P_1 = (1 - X_2) P_1^\circ$$

o bien

$$P_1 = P_1^\circ - X_2 P_1^\circ$$

de modo que

$$P_1^\circ - P_1 = \Delta P = X_2 P_1^\circ \quad (12.5)$$

² François Marie Raoult (1830-1901). Químico francés. Raoult trabajó principalmente en las propiedades de las disoluciones y en electroquímica.

Para revisar el concepto de la presión de vapor en el equilibrio aplicada a líquidos puros, véase la sección 11.8.

Se observa que la *disminución* en la presión de vapor, ΔP , es directamente proporcional a la concentración del soluto (medida en fracción molar).

En el siguiente ejemplo se muestra una aplicación de la ley de Raoult [ecuación (12.5)].

Ejemplo 12.7 A 25°C, la presión de vapor del agua pura es 23.76 mmHg, y la de una disolución acuosa de urea es 22.98 mmHg. Calcule la molalidad de la disolución.

Razonamiento y solución A partir de la disminución de la presión de vapor, primero se determina la fracción molar de la urea, lo que permite calcular la molalidad de la disolución. De la ecuación (12.5), se escribe

$$\Delta P = (23.76 - 22.98) \text{ mmHg} = X_2(23.76 \text{ mmHg})$$

$$X_2 = 0.033$$

Por definición
$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

donde n_1 y n_2 son los números de moles del disolvente y del soluto, respectivamente. Debido a que la fracción molar de la urea en esta disolución es sólo de 0.033, la disolución es diluida y se supone que n_1 es mucho mayor que n_2 . Por tanto, se escribe

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \quad (n_1 \gg n_2)$$

$$n_2 = n_1 X_2$$

El número de moles de agua en 1 kg de agua es

$$1\,000 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18.02 \text{ g H}_2\text{O}} = 55.49 \text{ mol H}_2\text{O}$$

y el número de moles de urea presentes en 1 kg de agua es

$$n_2 = n_1 X_2 = (55.49 \text{ mol})(0.033)$$

$$= 1.8 \text{ mol}$$

Entonces, la concentración de la disolución de urea es 1.8 m.

Problemas similares: 12.51, 12.52.

Ejercicio La presión de vapor de una disolución de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) es 17.01 mmHg a 20°C, mientras que la del agua pura es 17.25 mmHg a la misma temperatura. Calcule la molalidad de la disolución.

¿Por qué la presión de vapor de una disolución es menor que la del disolvente puro? Como se mencionó en la sección 12.2, una fuerza motriz de los procesos físicos y químicos es el incremento en el desorden, a mayor desorden más favorable es el proceso. La evaporación aumenta el desorden de un sistema porque las moléculas en el vapor no están muy cercanas y por tanto tienen menos orden que las de un líquido. Como en una disolución hay más desorden que en un disolvente puro, la diferencia en el desorden entre una disolución y su vapor es menor que la que hay entre un disolvente puro y su vapor. Así, las moléculas del disolvente tienen menor tendencia a abandonar la disolución que a abandonar el disolvente puro, para convertirse en vapor, y la presión de vapor de una disolución es menor que la del disolvente.

Si ambos componentes de una disolución son *volátiles* (es decir, *se pueden medir sus presiones de vapor*), la presión de vapor de la disolución es la suma de las presiones parciales individuales. La ley de Raoult también se cumple en este caso:

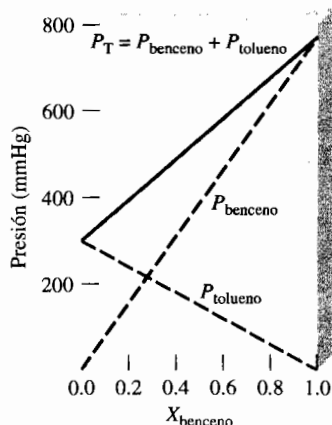


FIGURA 12.8 Dependencia de las presiones parciales de benceno y tolueno con respecto a sus fracciones molares en una disolución benceno-tolueno ($X_{\text{tolueno}} = 1 - X_{\text{benceno}}$) a 80°C. Se dice que esta disolución es ideal porque las presiones de vapor obedecen la ley de Raoult.

$$P_A = X_A P_A^\circ$$

$$P_B = X_B P_B^\circ$$

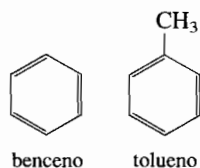
donde P_A y P_B son las presiones parciales de los componentes A y B de la disolución; P_A° y P_B° son las presiones de vapor de las sustancias puras y X_A y X_B son sus fracciones molares. La presión total está dada por la ley de Dalton de las presiones parciales [ecuación (5.11)]:

$$P_T = P_A + P_B$$

o bien

$$P_T = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$$

Por ejemplo, el benceno y el tolueno son volátiles, tienen estructuras similares y, por tanto, fuerzas intermoleculares semejantes:



En una disolución de benceno y tolueno, la presión de vapor de cada componente obedece la ley de Raoult. En la figura 12.8 se muestra la dependencia de la presión de vapor total (P_T) en una disolución benceno-tolueno con la composición de la disolución. Observe que sólo se necesita expresar la composición de la disolución en términos de la fracción molar de uno de los componentes. Para cada valor de X_{benceno} , la fracción molar del tolueno, X_{tolueno} , está dada por $(1 - X_{\text{benceno}})$. La disolución benceno-tolueno constituye uno de los pocos ejemplos de una **disolución ideal**, que es *cualquier disolución que obedece la ley de Raoult*. Una característica de una disolución ideal es que el calor de disolución, $\Delta H_{\text{disolución}}$, es cero.

La mayoría de las disoluciones no se comportan de manera ideal en este aspecto. Se consideran los siguientes dos casos, designando dos sustancias volátiles como A y B:

Caso 1: Si las fuerzas intermoleculares entre las moléculas A y B son más débiles que las fuerzas entre las moléculas de A y las fuerzas entre las moléculas de B, entonces estas moléculas tienen una mayor tendencia a abandonar la disolución que en el caso de una disolución ideal. Como consecuencia, la presión de vapor de la disolución es mayor que la suma de las presiones de vapor predicha por la ley de Raoult para la misma concentración. Este comportamiento da lugar a una *desviación positiva* (figura 12.9a). En este caso, el calor de disolución es positivo (es decir, el proceso de mezclado es endotérmico).

Caso 2: Si las moléculas de A atraen a las moléculas de B con más fuerza que a las de su misma clase, la presión de vapor de la disolución es menor que la suma de las presiones parciales predicha por la ley de Raoult. Esto representa una *desviación negativa* (figura 12.9b). En este caso, el calor de disolución es negativo (es decir, el proceso de mezclado es exotérmico).

Destilación fraccionada

La presión de vapor de una disolución tiene una relación directa con la **destilación fraccionada**, procedimiento de separación de los componentes líquidos de una disolución que se basa en la diferencia en sus puntos de ebullición. La destilación fraccionada es, en cierta forma, análoga a la cristalización fraccionada. Suponga que se desea separar un

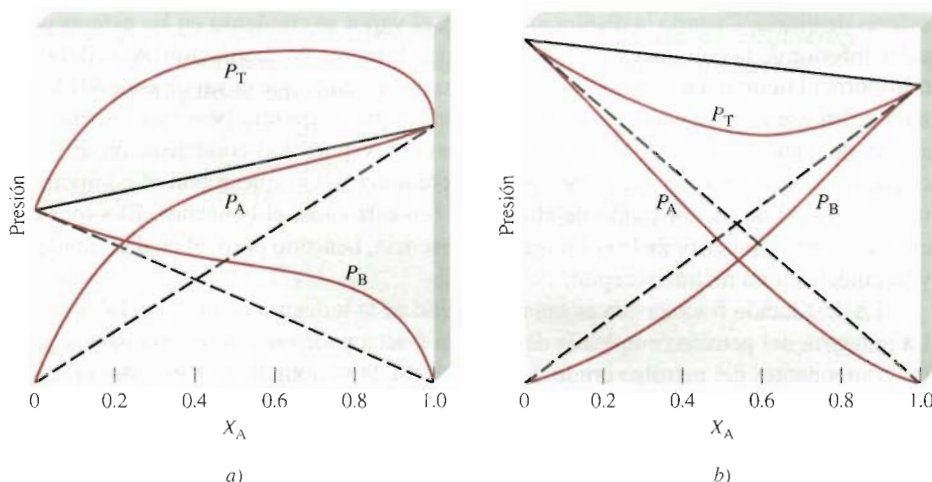


FIGURA 12.9 Disoluciones no ideales. a) La desviación positiva se presenta cuando P_T es mayor que la presión que predice la ley de Raoult (línea continua negra). b) Desviación negativa. En este caso P_T es menor que la presión que predice la ley de Raoult (línea continua negra).

sistema binario (un sistema con dos componentes), por ejemplo, benceno-tolueno. Tanto el benceno como el tolueno son relativamente volátiles, a pesar de que sus puntos de ebullición son muy diferentes (80.1°C y 110.6°C, respectivamente). Cuando se hierve una disolución que contiene estas dos sustancias, el vapor formado es algo más rico en el componente más volátil, el benceno. Si el vapor se condensa en un recipiente distinto y se hierve de nuevo el líquido, en la fase de vapor se obtendrá una mayor concentración de benceno. Si se repite este proceso muchas veces, es posible separar completamente el benceno del tolueno.

En la práctica, los químicos utilizan un aparato como el que se muestra en la figura 12.10 para separar líquidos volátiles. El matraz de fondo redondo que contiene la disolución de benceno y tolueno se conecta con una columna larga, empacada con pequeñas

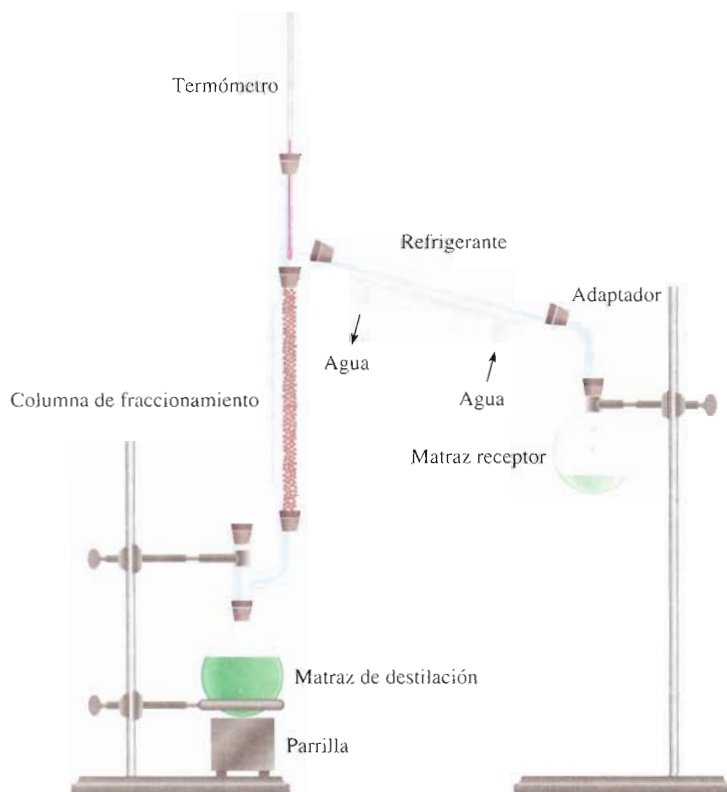


FIGURA 12.10 Un aparato de destilación fraccionada en pequeña escala. La columna de fraccionamiento está empacada con pequeñas esferas de vidrio. Cuanto mayor es la longitud de la columna de fraccionamiento, mejor es la separación de los líquidos volátiles.

esferas de vidrio. Cuando la disolución hierve, el vapor se condensa en las esferas de la parte inferior de la columna y el líquido regresa al matraz de destilación. A medida que transcurre el tiempo, las esferas se calientan, lo que permite que el vapor ascienda lentamente. En esencia, el material de empaque hace que la mezcla benceno-tolueno esté sujeta, de manera continua, a numerosas etapas de evaporación-condensación. En cada etapa, la composición de vapor dentro de la columna se enriquece con el componente más volátil, el de menor punto de ebullición (en este caso, el benceno). El vapor que alcanza la parte superior de la columna es, en esencia, benceno puro, el cual se condensa y se colecta en un matraz receptor.

La destilación fraccionada es tan importante en la industria como en el laboratorio. La industria del petróleo emplea la destilación fraccionada en gran escala para separar los componentes del petróleo crudo. En el capítulo 24 se abundará sobre este proceso.

Elevación del punto de ebullición

El punto de ebullición de una disolución es la temperatura a la cual su vapor de presión iguala a la presión atmosférica externa (véase la sección 11.8). Debido a que la presencia de un soluto no volátil disminuye la presión de vapor de una disolución, también debe afectar el punto de ebullición de la misma. En la figura 12.11 se presenta el diagrama de fases del agua y los cambios que ocurren en una disolución acuosa. Debido a que a cualquier temperatura la presión de vapor de la disolución es menor que la del disolvente puro, independientemente de la temperatura, la curva líquido-vapor para la disolución siempre está por debajo de la del disolvente puro. Como consecuencia, la intersección de la curva punteada líquido-vapor y la línea horizontal que marca $P = 1 \text{ atm}$ ocurre a una temperatura *mayor* que el punto de ebullición normal del disolvente puro. Este análisis gráfico muestra que el punto de ebullición de la disolución es mayor que el del agua. La **elevación del punto de ebullición** (ΔT_b) se define como *el punto de ebullición de la disolución (T_b) menos el punto de ebullición del disolvente puro (T_b°)*:

$$\Delta T_b = T_b - T_b^\circ$$

Debido a que $T_b > T_b^\circ$, ΔT_b es una cantidad positiva.

El valor de ΔT_b es proporcional a la disminución de la presión de vapor y también es proporcional a la concentración (molalidad) de la disolución. Es decir

FIGURA 12.11 Diagrama de fases que muestra el aumento del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación de disoluciones acuosas. Las curvas punteadas pertenecen a la disolución y las continuas, al disolvente puro. Como se observa, el punto de ebullición de la disolución es mayor que el del agua y el punto de congelación de la disolución es menor que el del agua.

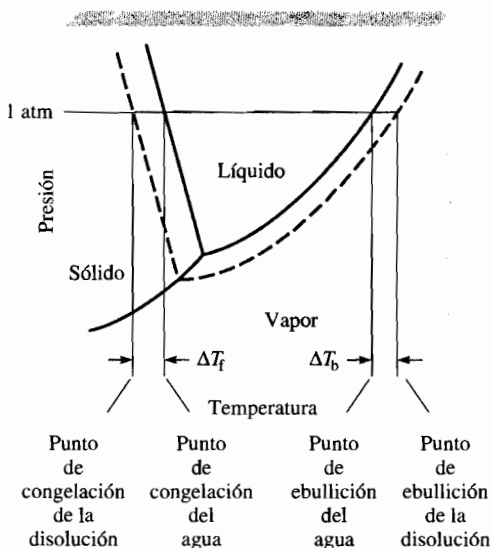


Tabla 12.2 Constantes molales de elevación del punto de ebullición y de disminución del punto de congelación de varios líquidos comunes

Disolvente	Punto de congelación normal (°C)*	K_f (°C/m)	Punto de ebullición normal (°C)*	K_b (°C/m)
Agua	0	1.86	100	0.52
Benceno	5.5	5.12	80.1	2.53
Etanol	-117.3	1.99	78.4	1.22
Ácido acético	16.6	3.90	117.9	2.93
Ciclohexano	6.6	20.0	80.7	2.79

*Medido a 1 atm.

$$\Delta T_b \propto m$$

$$\Delta T_b = K_b m \tag{12.6}$$

donde m es la molalidad de la disolución y K_b es la *constante molal de elevación del punto de ebullición*. Las unidades de K_b son °C/m. Es importante entender la selección de las unidades de concentración en este caso. Se está trabajando con un sistema (la disolución) cuya temperatura *no* se mantiene constante, de modo que no es posible expresar la concentración en unidades de molaridad, pues ésta cambia con la temperatura.

En la tabla 12.2 se muestran los valores de K_b de varios disolventes comunes. Utilizando la constante de elevación del punto de ebullición para el agua y la ecuación (12.6), se observa que si la molalidad de una disolución acuosa es 1.00 m , su punto de ebullición será de 100.52°C.

Disminución del punto de congelación

Para una persona no científica tal vez pase inadvertido el fenómeno de la elevación del punto de ebullición, pero un observador cuidadoso, que viva en un clima frío, está familiarizado con la disminución del punto de congelación. El hielo, en las carreteras y banquetas congeladas, se derrite cuando se le espolvorean sales como NaCl o CaCl₂. Este método para el deshielo funciona porque disminuye el punto de congelación del agua.

En la figura 12.11 se observa con claridad que al disminuir la presión de vapor de la disolución, la curva sólido-líquido se desplaza hacia la izquierda. Como consecuencia, la intersección de esta línea con la línea horizontal ocurre a una temperatura *menor* que para el punto de congelación del agua. La **disminución del punto de congelación** (ΔT_f) se define como *el punto de congelación del disolvente puro (T_f°) menos el punto de congelación de la disolución (T_f)*:

$$\Delta T_f = T_f^\circ - T_f$$

Debido a que $T_f^\circ > T_f$, ΔT_f es una cantidad positiva. De nuevo, ΔT_f es proporcional a la concentración de la disolución:

$$\Delta T_f \propto m$$

$$\Delta T_f = K_f m \tag{12.7}$$

donde m es la concentración del soluto en unidades de molalidad y K_f es la *constante molal de la disminución del punto de congelación* (véase la tabla 12.2). Al igual que para K_b , las unidades de K_f son °C/m.

La explicación cualitativa de la disminución del punto de congelación es la siguiente. La congelación implica la transición de un estado desordenado a un estado ordenado.

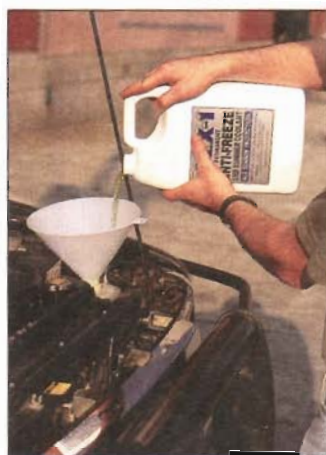


La descongelación de los aeroplanos se basa en la disminución del punto de congelación.

Para que esto suceda, el sistema debe liberar energía. Como en una disolución hay mayor desorden que en el disolvente, es necesario que libere más energía para generar orden que en el caso de un disolvente puro. Por tanto, la disolución tiene menor punto de congelación que el disolvente. Observe que cuando se congela una disolución, el sólido que se separa es el disolvente.

Para la elevación del punto de ebullición el soluto debe ser no volátil, pero no se aplica la misma restricción para la disminución del punto de congelación. Por ejemplo, el metanol (CH_3OH), un líquido bastante volátil que hierve a 65°C , algunas veces se utiliza como anticongelante en los radiadores de los automóviles.

En el siguiente ejemplo se describe una aplicación práctica de la disminución del punto de congelación.



En los lugares de clima frío, en invierno, se debe agregar anticongelante en el radiador de los automóviles.

Ejemplo 12.8 El etilenglicol (EG), $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$, es un anticongelante común para automóviles. Es soluble en agua y bastante no volátil (p.e. 197°C). Calcule el punto de congelación de una disolución que contiene 651 g de esta sustancia en 2 505 g de agua. ¿Se debe dejar esta sustancia en el radiador del automóvil durante el verano? La masa molar del etilenglicol es 62.01 g.

Razonamiento y solución Para realizar este cálculo son necesarias dos etapas. Primero se calcula la molalidad de la disolución. A continuación se utiliza la ecuación (12.7) para calcular la disminución en el punto de congelación.

El número de moles de EG en 651 g de EG es

$$651 \text{ g EG} \times \frac{1 \text{ mol EG}}{62.01 \text{ g EG}} = 10.50 \text{ mol EG}$$

Éste es el número de moles en 2 505 g, o 2.505 kg de H_2O . Por tanto, el número de moles de EG en 1 kg de H_2O , o la molalidad, es

$$\frac{10.50 \text{ mol EG}}{2.505 \text{ kg H}_2\text{O}} = 4.19 \text{ mol EG/kg H}_2\text{O} = 4.19 m$$

A partir de la ecuación (12.7) y de la tabla 12.2, se escribe

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= (1.86^\circ\text{C}/m)(4.19 m) \\ &= 7.79^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Debido a que el agua pura se congela a 0°C , la disolución se congelará a -7.79°C . La elevación del punto de ebullición se calcula de la misma forma, como sigue:

$$\begin{aligned} \Delta T_b &= (0.52^\circ\text{C}/m)(4.19 m) \\ &= 2.2^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Debido a que la disolución hervirá a $(100 + 2.2)^\circ\text{C}$, o 102.2°C , es preferible dejar este anticongelante en el radiador del automóvil durante el verano para evitar la ebullición de la disolución.

Problemas similares: 12.58, 12.61.

Ejercicio Calcule el punto de ebullición y el punto de congelación de una disolución que contiene 478 g de etilenglicol en 3 202 g de agua.

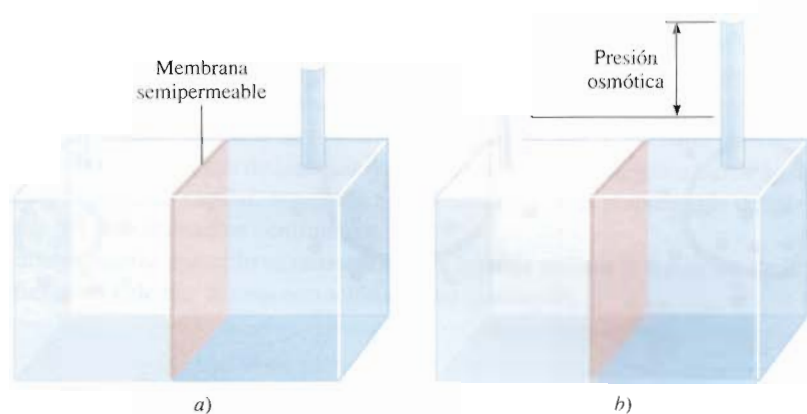


FIGURA 12.12 Presión osmótica. a) El nivel del disolvente puro (izquierda) y de la disolución (derecha) son iguales al principio. b) Durante la ósmosis, el nivel del lado de la disolución aumenta como resultado de un flujo neto del disolvente de izquierda a derecha. En el equilibrio, la presión osmótica es igual a la presión hidrostática ejercida por la columna del fluido en el tubo de la derecha. Básicamente se observa el mismo efecto cuando se sustituye el disolvente puro por una disolución más diluida que la de la derecha.

Presión osmótica

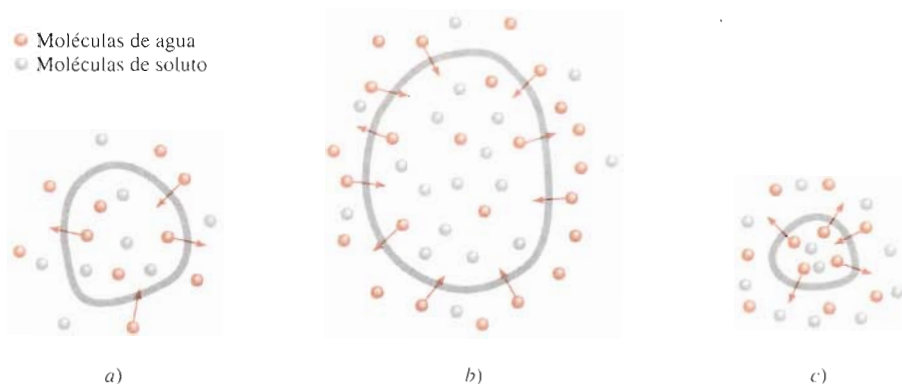
Muchos procesos químicos y biológicos dependen de la **ósmosis**, el paso selectivo de moléculas del disolvente a través de una membrana porosa desde una disolución diluida hacia una de mayor concentración. En la figura 12.12 se ejemplifica este fenómeno. El compartimiento de la izquierda del aparato contiene el disolvente puro; el compartimiento de la derecha contiene una disolución. Los dos compartimientos están separados por medio de una **membrana semipermeable**, que permite el paso de moléculas del disolvente pero impide el paso de moléculas de soluto. Al principio, el nivel de agua en los dos tubos es igual (véase la figura 12.12a). Después de algún tiempo, el nivel del tubo de la derecha empieza a aumentar y continúa elevándose hasta que se alcanza el equilibrio, es decir, hasta que ya no se observa ningún cambio. La **presión osmótica** (π) de una disolución es la presión que se requiere para detener la ósmosis. Como se muestra en la figura 12.12b, esta presión puede medirse directamente a partir de la diferencia en los niveles finales del fluido.

¿Cuál es la causa del movimiento espontáneo del agua de izquierda a derecha, en este caso? La situación que se presenta en la figura 12.13 ayuda a comprender cuál es la fuerza motriz de la ósmosis. Debido a que la presión de vapor del agua pura es mayor que la presión de vapor de la disolución, hay una transferencia neta de agua desde el recipiente



FIGURA 12.13 a) Las presiones de vapor diferentes dentro del recipiente conducen a una transferencia neta de agua desde el vaso de la izquierda (que contiene agua pura) hacia el de la derecha (que contiene una disolución). b) En el equilibrio, toda el agua del vaso de la izquierda se transfirió al vaso de la derecha. La fuerza motriz para la transferencia del disolvente es análoga al fenómeno osmótico mostrado en la figura 12.12.

FIGURA 12.14 Una célula en a) una disolución isotónica, b) una disolución hipotónica y c) una disolución hipertónica. La célula permanece sin cambio en a), se hincha en b) y se encoge en c).



de la izquierda al de la derecha. Si se deja el tiempo suficiente, la transferencia continúa hasta que ya no queda agua en el recipiente de la izquierda. Una fuerza semejante provoca el movimiento del disolvente puro hacia la disolución durante la ósmosis.

La presión osmótica de una disolución está dada por

$$\pi = MRT \tag{12.8}$$

donde M es la molaridad de la disolución, R la constante de los gases ($0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol}$) y T la temperatura absoluta. La presión osmótica, π , se expresa en atm. Debido a que las mediciones de presión osmótica se llevan a cabo a temperatura constante, la concentración se expresa en unidades de molaridad, más convenientes que las de molalidad.

Al igual que la elevación del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación, la presión osmótica es directamente proporcional a la concentración de la disolución. Esto es lo que se esperaría, ya que todas las propiedades coligativas dependen sólo del número de partículas de soluto disueltas en la disolución. Si dos disoluciones tienen la misma concentración y, por tanto, tienen la misma presión osmótica, se dice que son *isotónicas*. Si dos disoluciones tienen diferente presión osmótica, se dice que la disolución de mayor concentración es *hipertónica* y la disolución más diluida se describe como *hipotónica* (figura 12.14).

A pesar de que la ósmosis es un fenómeno conocido y muy estudiado, se sabe relativamente poco acerca de cómo las membranas semipermeables detienen el paso de algunas moléculas mientras que permiten el paso de otras. En algunos casos, es simplemente por el tamaño. Una membrana semipermeable puede tener poros lo suficientemente pequeños para permitir el paso sólo de moléculas del disolvente. En otros casos, un mecanismo diferente es el responsable de la selectividad de la membrana, por ejemplo, una mayor “solubilidad” del disolvente en la membrana.

El fenómeno de la presión osmótica se manifiesta en muchas aplicaciones interesantes. Para estudiar el contenido de los eritrocitos (las células rojas de la sangre) que está protegido del medio externo por una membrana semipermeable, los bioquímicos utilizan una técnica llamada hemólisis. Los eritrocitos se colocan en una disolución hipotónica. Como ésta tiene una concentración menor que la del medio intracelular, el agua entra a las células, como se muestra en la figura 12.14b). Las células se hinchan y finalmente se rompen, liberando hemoglobina y otras moléculas.

La conservación casera de las compotas y jaleas proporciona otro ejemplo del uso de la presión osmótica. El uso de una gran cantidad de azúcar es esencial para el proceso de conservación porque el azúcar ayuda a matar las bacterias que provocan el botulismo. Como se muestra en la figura 12.14c), cuando una célula bacteriana está en una disolución hipertónica (alta concentración) de azúcar, el agua intracelular tiende a salir de la célula bacteriana hacia la disolución más concentrada, por ósmosis. Este proceso, conocido como *crenación*, hace que la célula se encoja y, finalmente, muera. La acidez natural de los frutos también inhibe el crecimiento bacteriano.

La presión osmótica también es el mecanismo principal para el transporte ascendente del agua en las plantas. Como las hojas constantemente liberan agua al aire, mediante un proceso que se denomina *transpiración*, aumenta la concentración de soluto en los fluidos de las hojas. El agua es impulsada a través del tronco, las ramas y los tallos de los árboles por presión osmótica. Se requiere de una presión de 10 a 15 atm para que el agua alcance las hojas más altas de las secuoyas de California, que llegan a medir hasta 120 m de altura. (La acción capilar, estudiada en la sección 11.3, es responsable de que el agua ascienda sólo unos cuantos centímetros.)

En el siguiente ejemplo se muestra que es factible utilizar la medición de la presión osmótica para calcular la concentración de una disolución.

Ejemplo 12.9 La presión osmótica promedio del agua de mar, medida en un aparato como el que se observa en la figura 12.12, es alrededor de 30.0 atm a 25°C. Calcule la concentración molar de una disolución acuosa de urea [(NH₂)₂CO] que es isotónica con el agua de mar.

Razonamiento y solución Una disolución de urea que es isotónica con el agua de mar tiene la misma presión osmótica, 30.0 atm. Utilizando la ecuación (12.8),

$$\begin{aligned} \pi &= MRT \\ M &= \frac{\pi}{RT} = \frac{30.0 \text{ atm}}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})} \\ &= 1.23 \text{ mol/L} \\ &= 1.23 \text{ M} \end{aligned}$$

Ejercicio ¿Cuál es la presión osmótica (en atm) de una disolución de sacarosa 0.884 M a 16°C?

Empleo de las propiedades coligativas en la determinación de la masa molar

Las propiedades coligativas de las disoluciones de no electrólitos proporcionan un medio para determinar la masa molar de un soluto. En teoría, cualquiera de las cuatro propiedades coligativas sirve para este propósito. Sin embargo, en la práctica sólo se utilizan la disminución en el punto de congelación y la presión osmótica porque son las que presentan los cambios más pronunciados. El procedimiento es como sigue. A partir de la disminución del punto de congelación o de la presión osmótica, determinados en forma experimental, es posible calcular la molalidad o la molaridad de una disolución. Conociendo la masa del soluto, se determina fácilmente su masa molar, como se demuestra con los dos ejemplos siguientes.

Ejemplo 12.10 Una muestra de 7.85 g de un compuesto con fórmula empírica C₅H₄ se disuelve en 301 g de benceno. El punto de congelación de la disolución es 1.05°C menor que el del benceno puro. ¿Cuál es la masa molar y la fórmula molecular de este compuesto?

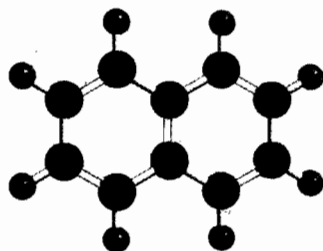
Razonamiento y solución Este problema se resuelve en tres etapas. Primero se calcula la molalidad de la disolución, a partir de su punto de congelación. A continuación se determina el número de moles del compuesto presentes en 7.85 g. Por último, al comparar la masa molar experimental con la masa molar de la fórmula empírica, se obtiene la fórmula molecular.

A partir de la ecuación (12.7) y la tabla 12.2 se escribe



Secuoyas de California.

Problema similar: 12.65.



$C_{10}H_8$

$$\text{molalidad} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{1.05^\circ\text{C}}{5.12^\circ\text{C}/m} = 0.205\ m$$

Debido a que hay 0.205 moles de soluto en 1 kg de disolvente, el número de moles de soluto en 301 g, o 0.301 kg del disolvente es

$$\frac{0.205\ \text{mol}}{1.\ \text{kg-disolvente}} \times 0.301\ \text{kg-disolvente} = 0.0617\ \text{mol}$$

Por último, se calcula la masa molar del soluto como sigue:

$$\frac{7.85\ \text{g}}{0.0617\ \text{mol}} = 127\ \text{g/mol}$$

Como la masa formular de C_8H_6 es 64 y se encontró que la masa molar es 127 g, la fórmula molecular es $C_{10}H_8$ (naftaleno).

Problema similar: 12.59.

Ejercicio Una disolución de 0.85 g de un compuesto orgánico en 100.0 g de benceno tiene un punto de congelación de 5.16°C . ¿Cuál es la molalidad de la disolución y la masa molar del soluto?

Ejemplo 12.11 Se prepara una disolución disolviendo 35.0 g de hemoglobina (Hb) en la cantidad suficiente de agua para tener un volumen de 1 L. Si se encuentra que la presión osmótica de la disolución es de 10.0 mmHg a 25°C , calcule la masa molar de la hemoglobina.

Razonamiento y solución La información permite determinar la molaridad de la disolución. Como el volumen de la disolución es de 1 L, se puede calcular la masa molar a partir del número de moles y de la masa de Hb.

Primero se calcula la molaridad de la disolución, utilizando la ecuación (12.8)

$$\begin{aligned} \pi &= MRT \\ M &= \frac{\pi}{RT} \\ &= \frac{10.0\ \text{mmHg} \times \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}}}{(0.0821\ \text{L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol})(298\ \text{K})} \\ &= 5.38 \times 10^{-4}\ M \end{aligned}$$

El volumen de la disolución es de 1 L, por tanto debe contener 5.38×10^{-4} moles de Hb. Se utiliza esta cantidad para calcular la masa molar:

$$\begin{aligned} \text{moles de Hb} &= \frac{\text{masa de Hb}}{\text{masa molar de Hb}} \\ \text{masa molar de Hb} &= \frac{\text{masa de Hb}}{\text{moles de Hb}} \\ &= \frac{35.0\ \text{g}}{5.38 \times 10^{-4}\ \text{mol}} \\ &= 6.51 \times 10^4\ \text{g/mol} \end{aligned}$$

Problemas similares: 12.66, 12.68.

Ejercicio Una disolución de benceno que contiene 2.47 g de un polímero orgánico en 202 mL tiene una presión osmótica de 8.63 mmHg a 21°C . Calcule la masa molar del polímero.

Una presión de 10.0 mmHg, como la del ejemplo 12.11, se puede medir fácilmente y con exactitud. Por esta razón, las mediciones de presión osmótica son muy útiles para la determinación de masas molares de moléculas grandes como las proteínas. Para demostrar la mayor utilidad práctica de la presión osmótica sobre la disminución del punto de congelación, se calculará el cambio en el punto de congelación de la misma disolución de hemoglobina. Si una disolución está muy diluida, se supone que la molaridad es igual a la molalidad. (La molaridad sería igual a la molalidad si la densidad de la disolución fuera 1 g/mL.) Por tanto, a partir de la ecuación (12.7) se escribe

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= (1.86^\circ\text{C}/m)(5.38 \times 10^{-4} m) \\ &= 1.00 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

La disminución del punto de congelación en un milésimo de grado es un cambio de temperatura demasiado pequeño para medirlo con exactitud. Por esta razón, la técnica de la disminución del punto de congelación es más útil para determinar la masa molar de moléculas más pequeñas y más solubles, cuya masa molar sea de 500 g o menos, debido a que la disminución del punto de congelación de sus disoluciones es mucho mayor.

La densidad del mercurio es 13.6 g/mL. Por tanto, 10 mmHg corresponde a una columna de agua de 13.6 cm de altura.

12.7 Propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos

El estudio de las propiedades coligativas de electrólitos precisa de un método diferente del que se utiliza para las propiedades coligativas de los no electrólitos. La razón de esto es que los electrólitos en disolución se disocian en iones, por tanto, cuando se disuelve una unidad de un compuesto de un electrólito se separa en dos o más partículas. (Recuerde que el número de partículas de soluto es el que determina las propiedades coligativas de una disolución.) Por ejemplo, cada unidad de NaCl se disocia en dos iones, Na⁺ y Cl⁻. Así, las propiedades coligativas de una disolución de NaCl 0.1 m deben ser el doble de las de una disolución 0.1 m de un no electrólito, como la sacarosa. De igual manera, se debe esperar que una disolución de CaCl₂ 0.1 m cause una disminución del punto de congelación del triple que la producida por una disolución de sacarosa 0.1 m, porque cada CaCl₂ produce tres iones. Para explicar este efecto, se define una cantidad, denominada **factor de van't Hoff**,³ que está dada por

$$i = \frac{\text{número real de partículas en la disolución después de la disociación}}{\text{número de unidades fórmula disueltas inicialmente en la disolución}} \quad (12.9)$$

Así, *i* debe ser 1 para todos los no electrólitos. Para los electrólitos fuertes, como NaCl y KNO₃, *i* debe ser 2 y, para electrólitos fuertes del tipo de Na₂SO₄ y CaCl₂, *i* debe ser 3. Como consecuencia, las ecuaciones de las propiedades coligativas deben modificarse como sigue:

$$\Delta T_b = iK_b m \quad (12.10)$$

$$\Delta T_f = iK_f m \quad (12.11)$$

$$\pi = iMRT \quad (12.12)$$

En realidad, las propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos son más pequeñas de lo que se espera porque, a concentraciones elevadas, intervienen las fuerzas electrostáticas y forman pares iónicos. Un **par iónico** está formado por *uno o más cationes y uno o más aniones unidos mediante fuerzas electrostáticas*. La presencia de un par iónico reduce el número de partículas en disolución, lo que conduce a la disminución de

Cada unidad de NaCl o de KNO₃, que se disocia produce dos iones (*i* = 2); cada unidad de Na₂SO₄ o de MgCl₂, que se disocia produce tres iones (*i* = 3).

³ Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911). Químico holandés. Uno de los químicos más prominentes de su época, van't Hoff realizó trabajos importantes en termodinámica, estructura molecular y actividad óptica y en la química de las disoluciones. En 1901 recibió el primer premio Nobel de Química.

FIGURA 12.15 a) Iones libres y b) pares iónicos en disolución. El par iónico no tiene una carga neta y por tanto no puede conducir la electricidad en disolución.

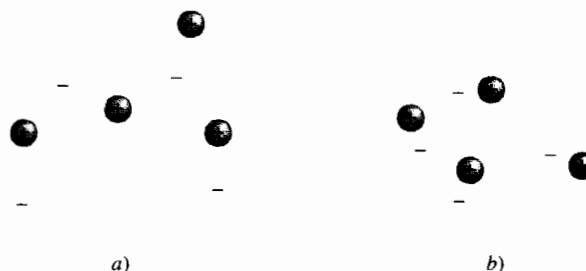


Tabla 12.3 Factor de van't Hoff de disoluciones 0.0500 M de electrolitos a 25°C

Electrolito	<i>i</i> (Medido)	<i>i</i> (Calculado)
Sacarosa*	1.0	1.0
HCl	1.9	2.0
NaCl	1.9	2.0
MgSO4	1.3	2.0
MgCl2	2.7	3.0
FeCl3	3.4	4.0

*La sacarosa es un no electrolito. Se incluye aquí sólo con fines comparativos.

las propiedades coligativas (figura 12.15). Los electrolitos que contienen con múltiples cargas como Mg²⁺, Al³⁺, SO₄²⁻ y PO₄³⁻ tienen mayor tendencia a formar pares iónicos que los electrolitos como NaCl y KNO₃, que constan de iones con una sola carga.

La tabla 12.3 presenta los valores de *i*, medidos experimentalmente, y los valores calculados suponiendo una disociación completa. Como se observa, son muy parecidos pero no idénticos, lo que indica que es apreciable la formación de pares iónicos en disoluciones de esa concentración.

Como se verá en el siguiente ejemplo, el factor de van't Hoff se determina a partir de la medición de las propiedades coligativas.

Ejemplo 12.12 La presión osmótica de una disolución de yoduro de potasio (KI) 0.010 M a 25°C es 0.465 atm. Calcule el factor de van't Hoff para el KI a esta concentración.

Razonamiento y solución Si el KI estuviera totalmente disociado en iones libres, la presión osmótica de la disolución sería 2(0.010 M)(0.0821 L · atm/K · mol)(298K) = 0.489 atm. Debido a que la presión osmótica observada es de 0.465 atm, significa que hay un cierto grado de formación de pares iónicos. A partir de la ecuación (12.12) se tiene

$$\begin{aligned}
 i &= \frac{\pi}{MRT} \\
 &= \frac{0.465 \text{ atm}}{(0.010 \text{ M})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})} \\
 &= 1.90
 \end{aligned}$$

Ejercicio La disminución del punto de congelación de una disolución de MgSO_4 0.100 m es de 0.225°C . Calcule el factor de van't Hoff del MgSO_4 a esta concentración.

En la sección La química en acción de la página 494 se describen tres técnicas físicas para obtener un disolvente puro (agua) a partir de una disolución (agua de mar).

12.8 Coloides

Las disoluciones estudiadas hasta aquí son verdaderas mezclas homogéneas. Ahora se considerará lo que sucede si se adiciona arena a un recipiente con agua y se agita. Al principio, las partículas de arena quedan suspendidas, pero poco a poco se depositan en el fondo. Éste es un ejemplo de una mezcla heterogénea. Entre estos dos extremos hay un estado intermedio que se llama suspensión coloidal o, simplemente, coloide. Un **coloide** es una dispersión de partículas de una sustancia (la fase dispersa) entre un medio dispersor, formado por otra sustancia. Las partículas coloidales son mucho más grandes que las moléculas de los solutos comunes; miden entre 1×10^3 pm a 1×10^6 pm. Una suspensión coloidal también carece de la homogeneidad de una disolución común. La fase dispersa y el medio dispersor pueden ser gases, líquidos, sólidos o una combinación de diferentes fases, como se muestra en la tabla 12.4.

Algunos coloides son muy conocidos. Un *aerosol* consiste en pequeñas gotas de un líquido o partículas de un sólido dispersas en un gas. Como ejemplos están la niebla y el humo. La mayonesa, que se hace incorporando pequeñas gotas de aceite en agua, es un ejemplo de una *emulsión*, que consiste en gotas de un líquido dispersas en otro líquido. La leche de magnesia es un ejemplo de un *sol*, una suspensión de partículas sólidas en un líquido.

Una forma de distinguir una disolución de un coloide es mediante el *efecto Tyndall*.⁴ Cuando un rayo de luz pasa a través de un coloide, es dispersado por el medio (figura 12.16). Dicha dispersión no se observa con las disoluciones comunes porque las moléculas del

Tabla 12.4 Tipos de coloides

Medio dispersor	Fase dispersa	Nombre	Ejemplo
Gas	Líquido	Aerosol	Bruma, niebla
Gas	Sólido	Aerosol	Humo
Líquido	Gas	Espuma	Crema batida
Líquido	Líquido	Emulsión	Mayonesa
Líquido	Sólido	Sol	Leche de magnesia
Sólido	Gas	Espuma	Espumas plásticas
Sólido	Líquido	Gel	Gelatina, mantequilla
Sólido	Sólido	Sol sólido	Algunas aleaciones (acero), piedras preciosas (vidrio con metales dispersos)

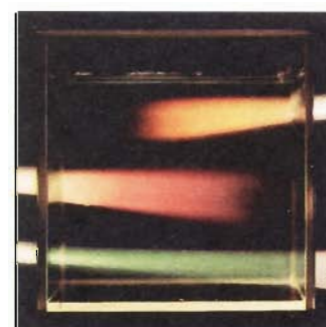


FIGURA 12.16 Tres rayos de luz blanca que pasan a través de un coloide de partículas de azufre en agua cambian a anaranjado, rosa y verde azulado. Los colores que se producen dependen del tamaño de las partículas y también de la posición del observador. Cuanto más pequeñas y dispersas están las partículas, menor es la longitud de onda (y es más azul).

⁴ John Tyndall (1820-1893). Físico británico. Tyndall realizó trabajos importantes sobre magnetismo y explicó el movimiento de los glaciares.

La química en acción

Desalinización

A través de los siglos, los científicos han buscado formas de eliminar las sales del agua de mar, proceso denominado *desalinización*, para aumentar el suministro de agua potable. Los océanos son una disolución acuosa enorme y extremadamente compleja. Hay alrededor de 1.5×10^{21} L de agua en los océanos, de la cual el 3.5% (en masa) está constituido por material disuelto. En la siguiente tabla se muestra la concentración de siete sustancias que, juntas, representan más del 99% de los constituyentes disueltos en el agua de los océanos. En una era en la que los astronautas han pisado la superficie lunar y se han logrado avances espectaculares en la ciencia y en la medicina, la desalinización parece un objetivo bastante simple. Sin embargo, la tecnología es muy costosa. Es una paradoja interesante que, en una sociedad tecnológica, lograr algo tan sencillo como la desalinización a un costo socialmente aceptable resulte tan difícil como alcanzar algo tan complejo como enviar un astronauta a la Luna.

Composición del agua de mar

Iones	g/kg de agua de mar
Cloruro (Cl ⁻)	19.35
Sodio (Na ⁺)	10.76
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	2.71
Magnesio (Mg ²⁺)	1.29
Calcio (Ca ²⁺)	0.41
Potasio (K ⁺)	0.39
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	0.14

Destilación

El método más antiguo de desalinización, la destilación, produce más del 90% de los casi 500 millones de galones diarios de la capacidad de los sistemas de desalinización que operan a nivel mundial. El proceso implica la evaporación del agua de mar y la condensación del vapor de agua pura. La mayoría de los sistemas de destilación utilizan energía térmica. Se han he-

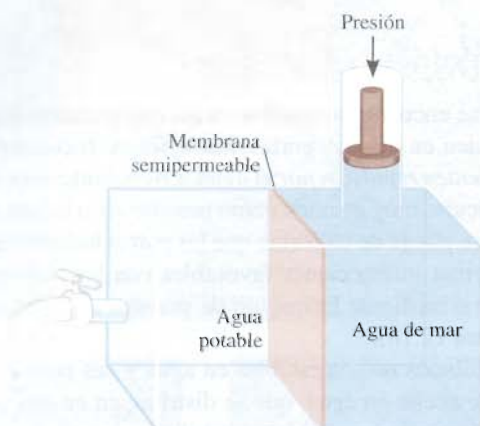


Un alambique solar para la desalinización del agua de mar.

cho intentos para reducir el costo, entre los que se incluye el uso de la radiación solar como fuente de energía. Esta propuesta es atractiva porque la luz solar normalmente es más intensa en las zonas áridas, donde la necesidad de agua también es mayor. Sin embargo, a pesar de los enormes esfuerzos de investigación y desarrollo, aún persisten diversos problemas de ingeniería y los "alambiques solares" todavía no operan a gran escala.

Congelación

La desalinización por congelación también se ha desarrollado durante muchos años, pero no ha llegado a ser accesible comercialmente. Este método se basa en el hecho de que cuando se congela una disolución acuosa (en este caso, agua de mar) el sólido que se separa de la disolución es agua casi pura. Así, los cristales de hielo obtenidos del agua de mar congelada en las plantas de desalinización podría decantarse y derretirse para producir agua utilizable. La principal ventaja de la congelación, comparada con la destilación, es el bajo consumo de energía. El calor de evaporación del agua es 40.79 kJ/mol, mientras que el calor de fusión es sólo de 6.01 kJ/mol. Algunos científicos han sugerido que una solución parcial para la escasez de agua en California sería remolcar los témpanos desde el Ártico hasta la



Ósmosis inversa. Al aplicar suficiente presión en el lado de la disolución, se puede hacer que fluya el agua potable de derecha a izquierda. La membrana semipermeable permite el paso de las moléculas de agua pero no el de los iones disueltos.

costa oeste. Las principales desventajas de la congelación están asociadas con el lento crecimiento de los cristales de hielo y con la eliminación de los depósitos salinos de los cristales.

Ósmosis inversa

Tanto la destilación como la congelación implican cambios de fase que demandan mucha energía. Por otra parte, la desalinización por ósmosis inversa no implica un cambio de fase y es más viable desde el punto de vista económico. La ósmosis inversa utiliza alta presión para forzar el paso del agua de una disolución concentrada a una menos concentrada a través de una membrana semipermeable. La presión osmótica del agua de mar es aproximadamente de 30 atm, presión que se debe aplicar a la disolución salina para impedir el flujo del agua de izquierda a derecha. Si se aumenta la presión de la disolución salina a más de 30 atm, el flujo osmótico se invierte y el agua pura pasará desde la disolución al compartimiento de la izquierda, a través de la membrana. La desalinización por ósmosis inversa es mucho más barata que la destilación y elimina las difi-



Un pequeño aparato de ósmosis inversa permite a una persona obtener agua potable a partir de agua de mar.

cultades técnicas asociadas con la congelación. El principal obstáculo para este método es el desarrollo de una membrana que sea permeable al agua pero no a otras sustancias disueltas y que pueda utilizarse a gran escala durante periodos prolongados en condiciones de alta presión. Una vez que se haya resuelto este problema, y al parecer está a punto de resolverse, la ósmosis inversa se convertirá en la principal técnica para la desalinización.



FIGURA 12.17 *Dispersión de la luz solar por las partículas de polvo del aire.*

solutos son demasiado pequeñas para interactuar con la luz visible. Otra demostración del efecto Tyndall es la dispersión de la luz del Sol causada por el polvo o el humo en el ambiente (figura 12.17).

Coloides hidrofílicos y coloides hidrofóbicos

Entre los coloides más importantes se encuentran aquellos en los que el medio dispersor es el agua. Dichos coloides se dividen en dos categorías, **hidrofílicos**, o *con atracción por el agua*, e **hidrofóbicos**, o *que sienten repulsión por el agua*. Los coloides hidrofílicos son disoluciones que contienen moléculas muy grandes, como proteínas. En la fase acuosa, una proteína como la hemoglobina se pliega de tal forma que las partes hidrofílicas de la molécula, las partes capaces de formar interacciones favorables con las moléculas de agua a través de fuerzas ion-dipolo o mediante formación de puentes de hidrógeno, se encuentran en la parte externa (figura 12.18).

En general, los coloides hidrofóbicos no son estables en agua y sus partículas forman conglomerados, como gotas de aceite en agua, que se distribuyen en una película oleosa en la superficie del agua. Sin embargo, pueden estabilizarse por *adsorción* de iones en su superficie (figura 12.19). (La adsorción se refiere a la adherencia a una superficie. Es diferente a la absorción ya que esta última significa el paso al interior del medio.) Estos iones adsorbidos interactúan con el agua, estabilizando así el coloide. Al mismo tiempo, la repulsión electrostática entre las partículas evita que se junten. Las partículas de tierra en ríos y arroyos son partículas hidrofóbicas que se estabilizan de esta manera. Cuando el agua dulce llega al mar, se neutralizan las cargas de las partículas por el medio rico en sales, y dichas partículas se agrupan formando el cieno que se observa en la boca del río.

FIGURA 12.18 *Los grupos hidrofílicos de la superficie de una molécula grande, como una proteína, estabilizan dicha molécula en agua. Observe que todos estos grupos pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua.*

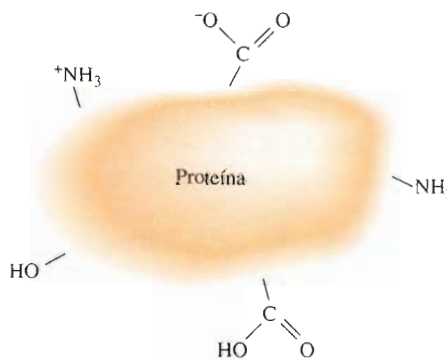
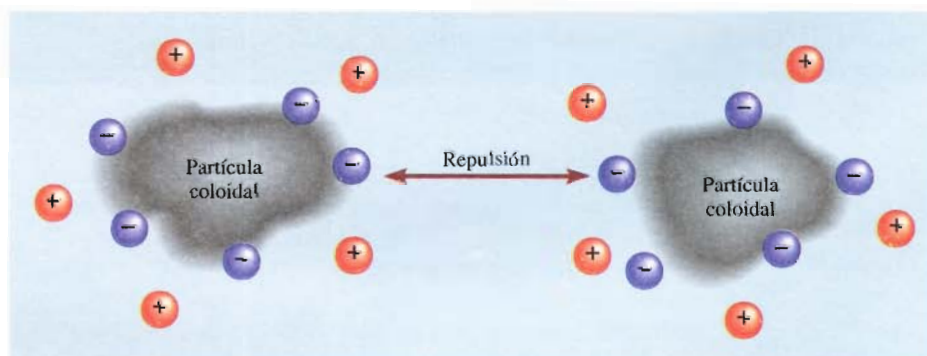


FIGURA 12.19 *Diagrama que muestra la estabilización de los coloides hidrofóbicos. Los iones negativos se adsorben en la superficie y la repulsión entre cargas iguales evita que se agrupen las partículas.*



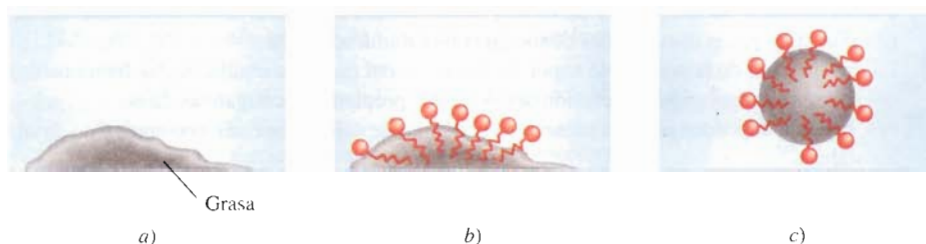
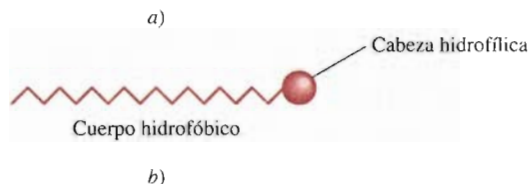
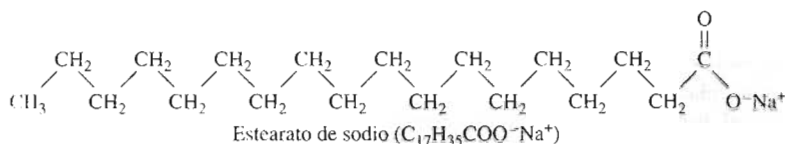


FIGURA 12.20 a) Una molécula de estearato de sodio. b) Representación simplificada de la molécula en donde se muestran la cabeza hidrofílica y el cuerpo hidrofóbico.

FIGURA 12.21 Acción limpiadora del jabón. a) La grasa (sustancia aceitosa) no es soluble en agua. b) Cuando se agrega jabón al agua, el cuerpo no polar de las moléculas del jabón se disuelve en la grasa. c) Finalmente, la grasa se elimina en forma de una emulsión. Observe que ahora cada gota de aceite tiene una parte externa iónica que es hidrofílica.

Otra forma de estabilización de los coloides hidrofóbicos es por la presencia de otros grupos hidrofílicos en su superficie. Considere el estearato de sodio, una molécula de jabón que tiene una cabeza polar y un largo cuerpo de hidrocarburo, que es no polar (figura 12.20). La acción de limpieza del jabón es el resultado de la naturaleza dual del cuerpo hidrofóbico y el extremo con el grupo polar. El cuerpo hidrocarbonado es altamente soluble en sustancias aceitosas, las cuales también son no polares, mientras que el grupo iónico —COO⁻ permanece fuera de la superficie aceitosa. Cuando una gota de aceite es rodeada por suficientes moléculas de jabón, como se observa en la figura 12.21, el sistema completo se estabiliza en el agua porque la parte externa es altamente hidrofílica. Así es como se eliminan las sustancias grasosas por la acción del jabón.

Ecuaciones clave

- $\text{molalidad } (m) = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{masa del disolvente (kg)}} \quad (12.2)$ Cálculo de la molalidad de una disolución.
- $c = kP \quad (12.3)$ Ley de Henry para calcular la solubilidad de los gases.
- $P_1 = X_1P_1^\circ \quad (12.4)$ Ley de Raoult que relaciona la presión de vapor de un líquido con su presión de vapor en una disolución.
- $\Delta P = X_2P_1^\circ \quad (12.5)$ Disminución de la presión de vapor en términos de la concentración de una disolución.
- $\Delta T_b = K_b m \quad (12.6)$ Elevación del punto de ebullición.
- $\Delta T_f = K_f m \quad (12.7)$ Disminución del punto de congelación.
- $\pi = MRT \quad (12.8)$ Presión osmótica de una disolución.
- $i = \frac{\text{número real de partículas en la disolución tras la disociación}}{\text{número de unidades fórmula disueltas inicialmente en la disolución}} \quad (12.9)$ Cálculo del factor de van't Hoff para la disolución de un electrólito.

Resumen de hechos y conceptos

1. Las disoluciones son mezclas homogéneas de dos o más sustancias, que pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas.
2. La facilidad de disolución de un soluto en un disolvente depende de las fuerzas intermoleculares. La energía y el desorden que resulta cuando se mezclan las moléculas del soluto y el disolvente para formar una disolución son las fuerzas que impulsan el proceso de disolución.
3. La concentración de una disolución se puede expresar en porcentaje en masa, fracción molar, molaridad y molalidad. La elección de las unidades dependerá de las circunstancias.
4. En general, el aumento de temperatura aumenta la solubilidad de sustancias sólidas y líquidas y disminuye la solubilidad de los gases en agua.
5. De acuerdo con la ley de Henry, la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial del gas sobre la disolución.
6. La ley de Raoult establece que la presión parcial de una sustancia A sobre una disolución es igual a la fracción molar de A (X_A) multiplicada por la presión parcial de A pura (P_A^o). Una disolución ideal obedece la ley de Raoult en cualquier intervalo de concentraciones. En la práctica, muy pocas disoluciones tienen un comportamiento ideal.
7. La disminución de la presión de vapor, la elevación del punto de ebullición, la disminución del punto de congelación y la presión osmótica son propiedades coligativas de las disoluciones, es decir, dependen sólo del número de partículas de soluto que están presentes y no de su naturaleza.
8. En las disoluciones de electrólitos, las interacciones entre los iones conducen a la formación de pares iónicos. El factor de van't Hoff proporciona una medida del grado de disociación de los electrólitos en disolución.
9. Un coloide es una dispersión de partículas (aproximadamente de 1×10^3 pm a 1×10^6 pm) de una sustancia en otra. Un coloide se diferencia de una disolución por el efecto Tyndall, que es la dispersión de la luz visible por las partículas coloidales. Los coloides en agua se clasifican como coloides hidrofílicos y coloides hidrofóbicos.

Palabras clave

Coloide, p. 493	Disolución no saturada, p. 468	Hidrofílico, p. 496	Ósmosis, p. 487
Cristalización, p. 468	Disolución saturada, p. 468	Hidrofóbico, p. 496	Par iónico, p. 491
Cristalización fraccionada, p. 475	Disolución sobresaturada, p. 468	Ley de Henry, p. 477	Porcentaje en masa, p. 471
Destilación fraccionada, p. 482	Elevación del punto de ebullición ($\Delta T_b'$), p. 484	Ley de Raoult, p. 480	Presión osmótica (π), p. 487
Disminución del punto de congelación (ΔT_f), p. 485	Factor de van't Hoff (i), p. 491	Membrana semipermeable, p. 487	Propiedades coligativas, p. 479
Disolución ideal, p. 482		Miscible, p. 470	Solvatación, p. 470
		Molalidad, p. 472	Volátil, p. 481
		No volátil, p. 480	

Preguntas y problemas

Tipos de disoluciones

Preguntas de repaso

- 12.1 Distinga entre una disolución no saturada, una disolución saturada y una disolución sobresaturada.
- 12.2 ¿A partir de qué tipo de disolución, de las mencionadas en la pregunta 12.1, puede ocurrir cristalización o precipitación? ¿Cuál es la diferencia entre un cristal y un precipitado?

Visión molecular del proceso de disolución

Preguntas de repaso

- 12.3 Describa brevemente el proceso de disolución a nivel molecular. Utilice como ejemplo la disolución de un sólido en un líquido.
- 12.4 A partir de las fuerzas intermoleculares, explique el significado de "lo semejante disuelve a lo semejante".

- 12.5 ¿Qué es la solvatación? ¿Cuáles son los factores que influyen en el grado de solvatación? Proporcione dos ejemplos de solvatación; incluya uno relacionado con la interacción ion-dipolo, y otro, en el que intervengan fuerzas de dispersión.
- 12.6 Como es sabido, algunos procesos de disolución son endotérmicos y otros son exotérmicos. Proponga una interpretación molecular de esta diferencia.
- 12.7 Explique por qué el proceso de disolución invariablemente conduce a un aumento en el desorden.
- 12.8 Describa los factores que afectan la solubilidad de un sólido en un líquido. ¿Qué significa decir que dos líquidos son miscibles?

Problemas

- 12.9 ¿Por qué el naftaleno (C₁₀H₈) es más soluble en benceno que el CsF?
- 12.10 Explique por qué el etanol (C₂H₅OH) no es soluble en ciclohexano (C₆H₁₂).
- 12.11 Acomode los siguientes compuestos en orden creciente de solubilidad en agua: O₂, LiCl, Br₂, metanol (CH₃OH).
- 12.12 Explique las variaciones de la solubilidad en agua de los alcoholes que se presentan a continuación:

Compuesto	Solubilidad en agua (g/100 g) a 20°C
CH ₃ OH	∞
CH ₃ CH ₂ OH	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	9
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	2.7

(Nota: ∞ significa que el alcohol y el agua son completamente miscibles en todas las proporciones.)

- 12.17 Calcule la molalidad de cada una de las siguientes disoluciones: a) 14.3 g de sacarosa (C₁₂H₂₂O₁₁) en 676 g de agua, b) 7.20 moles de etilenglicol (C₂H₆O₂) en 3 546 g de agua.
- 12.18 Calcule la molalidad de cada una de las siguientes disoluciones acuosas: a) disolución de NaCl 2.50 M (densidad de la disolución = 1.08 g/mL), b) disolución de KBr al 48.2% en masa.
- 12.19 Calcule la molalidad de cada una de las siguientes disoluciones acuosas: a) disolución de azúcar (C₁₂H₂₂O₁₁) 1.22 M (densidad de la disolución = 1.12 g/mL), b) disolución de NaOH 0.87 M (densidad de la disolución = 1.04 g/mL), c) disolución de NaHCO₃ 5.24 M (densidad de la disolución = 1.19 g/mL).
- 12.20 Para disoluciones diluidas, en las que la densidad de la disolución es aproximadamente igual a la del disolvente puro, la molaridad de la disolución es igual a su molalidad. Demuestre que este enunciado es válido para una disolución acuosa de urea, (NH₂)₂CO, 0.010 M.
- 12.21 El contenido de alcohol de un licor se expresa en términos de la “prueba”, que se define como el doble del porcentaje en volumen de etanol (C₂H₅OH) presente. Calcule el número de gramos de alcohol presente en 1.00 L de ginebra “prueba 75”. La densidad del etanol es 0.798 g/mL.
- 12.22 El ácido sulfúrico concentrado que se utiliza en el laboratorio es H₂SO₄ al 98.0% en masa. Calcule la molalidad y la molaridad de la disolución ácida. La densidad de la disolución es 1.83 g/mL.
- 12.23 Calcule la molaridad y la molalidad de una disolución de NH₃ preparada con 30.0 g de NH₃ en 70.0 g de agua. La densidad de la disolución es 0.982 g/mL.
- 12.24 La densidad de una disolución acuosa que contiene 10.0% en masa de etanol (C₂H₅OH) es 0.984 g/mL. a) Calcule la molalidad de esta disolución. b) Calcule su molaridad. c) ¿Qué volumen de la disolución contendrá 0.125 moles de etanol?

Unidades de concentración

Preguntas de repaso

- 12.13 Defina los siguientes términos de concentración y especifique sus unidades: porcentaje en masa, fracción molar, molaridad, molalidad. Compare sus ventajas y sus desventajas.
- 12.14 Describa brevemente los pasos que se requieren para la conversión entre molaridad, molalidad y porcentaje en masa.

Problemas

- 12.15 Calcule el porcentaje en masa de soluto en cada una de las siguientes disoluciones acuosas: a) 5.50 g de NaBr en 78.2 g de disolución, b) 31.0 g de KCl en 152 g de agua, c) 4.5 g de tolueno en 29 g de benceno.
- 12.16 Calcule la cantidad de agua (en gramos) que se debe agregar a a) 5.00 g de urea (NH₂)₂CO para preparar una disolución al 16.2% en masa y b) 26.2 g de MgCl₂ para preparar una disolución al 1.5% en masa.

Efecto de la temperatura en la solubilidad

Preguntas de repaso

- 12.25 ¿Cómo cambia la solubilidad de la mayoría de los compuestos iónicos en agua con la temperatura? ¿Con la presión?
- 12.26 Describa el proceso de cristalización fraccionada y su aplicación.

Problemas

- 12.27 Una muestra de 3.20 g de una sal se disuelve en 9.10 g de agua para formar una disolución saturada a 25°C. ¿Cuál es la solubilidad (en g de sal/100 g de H₂O) de la sal?
- 12.28 La solubilidad del KNO₃ es de 155 g por 100 g de agua a 75°C, y de 38.0 g a 25°C. ¿Cuál es la masa (en gramos) de KNO₃ que cristalizará al enfriar exactamente 100 g de esta disolución saturada de 75°C a 25°C?
- 12.29 Una muestra de 50 g de KClO₃ impuro (solubilidad = 7.1 g por 100 g de H₂O a 20°C) está contaminada con 10% de KCl (solubilidad = 25.5 g por 100 g de H₂O a 20°C). Calcule la cantidad mínima de agua a 20°C necesaria para disolver todo el KCl de la muestra. ¿Qué cantidad de

KClO₃ quedará después de este tratamiento? (Suponga que las solubilidades no cambian por la presencia de otro compuesto.)

Solubilidad de gases

Preguntas de repaso

- 12.30** Analice los factores que influyen en la solubilidad de un gas en un líquido.
- 12.31** ¿Qué es la contaminación térmica? ¿Por qué representa un peligro para la vida acuática?
- 12.32** ¿Cuál es la ley de Henry? Defina cada término de la ecuación y especifique sus unidades. ¿Cómo se explicaría la ley en términos de la teoría cinética molecular de los gases? Proporcione dos excepciones a la ley de Henry.
- 12.33** Un estudiante observa dos recipientes con agua. Uno de los recipientes se calienta a 30°C y el otro a 100°C. En cada caso, se forman burbujas en el agua. ¿Tienen el mismo origen estas burbujas? Justifique su respuesta.
- 12.34** Un hombre compró un pez dorado en una tienda de mascotas. Cuando regresó a casa, puso el pez dorado en una pecera con agua recién hervida, que fue enfriada rápidamente. Pocos minutos después encontró muerto al pez. Explique qué le sucedió al pez.

Problemas

- 12.35** Un recipiente con agua se satura, inicialmente, con aire disuelto. Explique lo que ocurre cuando se burbujea He gaseoso a 1 atm en la disolución, durante mucho tiempo.
- 12.36** Un minero que trabajaba a 260 m por debajo del nivel del mar destapó una bebida carbonatada durante su almuerzo. Para su sorpresa, la bebida sabía bastante insípida. Un poco después, el minero tomó un elevador hacia la superficie. Durante el ascenso no pudo dejar de eructar. ¿Por qué?
- 12.37** La solubilidad del CO₂ en agua a 25°C y 1 atm es 0.034 mol/L. ¿Cuál será su solubilidad en condiciones atmosféricas? (La presión parcial del CO₂ en el aire es 0.0003 atm.) Suponga que el CO₂ obedece la ley de Henry.
- 12.38** La solubilidad del N₂ en la sangre a 37°C y a una presión parcial de 0.80 atm es 5.6×10^{-4} mol/L. Un buzo marino respira aire comprimido con una presión parcial de N₂ igual a 4.0 atm. Suponga que el volumen total de sangre en el cuerpo es de 5.0 L. Calcule la cantidad de N₂ gaseoso desprendido (en litros, a 37°C y 1 atm) cuando el buzo regresa a la superficie del agua, en donde la presión parcial del N₂ es 0.80 atm.

Propiedades coligativas de las disoluciones de no electrólitos

Preguntas de repaso

- 12.39** ¿Qué son las propiedades coligativas? ¿Cuál es el significado de la palabra “coligativa” en este contexto?
- 12.40** Proporcione dos ejemplos de *a*) un líquido volátil y *b*) un líquido no volátil.
- 12.41** Escriba la ecuación que representa la ley de Raoult y explíquela con palabras.

- 12.42** Utilice una disolución de benceno en tolueno para explicar el significado de una disolución ideal.
- 12.43** Escriba las ecuaciones que relacionan el aumento del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación con la concentración de la disolución. Defina todos los términos y especifique sus unidades.
- 12.44** ¿Cómo se relaciona la disminución de la presión de vapor con el aumento del punto de ebullición de una disolución?
- 12.45** Utilice un diagrama de fases para mostrar la diferencia en los puntos de congelación y de ebullición entre una disolución acuosa de urea y el agua pura.
- 12.46** ¿Qué es la ósmosis? ¿Qué es una membrana semipermeable?
- 12.47** Escriba la ecuación que relaciona la presión osmótica con la concentración de una disolución. Defina todos los términos y especifique sus unidades.
- 12.48** ¿Qué se quiere decir cuando se afirma que la presión osmótica de una muestra de agua de mar es de 25 atm a cierta temperatura?
- 12.49** Explique por qué se utiliza la molalidad para los cálculos de aumento del punto de ebullición y disminución del punto de congelación, y por qué la molaridad se utiliza para los cálculos de presión osmótica.
- 12.50** Describa cómo se utilizarían las mediciones de la disminución del punto de congelación y de presión osmótica para determinar la masa molar de un compuesto. ¿Por qué no se utilizan para este propósito el aumento del punto de ebullición y la disminución de la presión de vapor?

Problemas

- 12.51** Se prepara una disolución disolviendo 396 g de sacarosa (C₁₂H₂₂O₁₁) en 624 g de agua. ¿Cuál es la presión de vapor de esta disolución a 30°C? (La presión de vapor del agua es 31.8 mmHg a 30°C.)
- 12.52** ¿Cuántos gramos de sacarosa (C₁₂H₂₂O₁₁) se deben agregar a 552 g de agua para obtener una disolución cuya presión de vapor sea 2.0 mmHg menor que la del agua pura a 20°C? (La presión de vapor del agua a 20°C es 17.5 mmHg.)
- 12.53** La presión de vapor del benceno es 100.0 mmHg a 26.1°C. Calcule la presión de vapor de una disolución que contiene 24.6 g de alcanfor (C₁₀H₁₆O) disueltos en 98.5 g de benceno. (El alcanfor es un sólido poco volátil.)
- 12.54** Las presiones de vapor del etanol (C₂H₅OH) y del 1-propanol (C₃H₇OH) a 35°C son 100 mmHg y 37.6 mmHg, respectivamente. Suponga un comportamiento ideal y calcule las presiones parciales de etanol y 1-propanol a 35°C, sobre una disolución de etanol en 1-propanol, en la que la fracción molar del etanol es 0.300.
- 12.55** La presión de vapor del etanol (C₂H₅OH) a 20°C es 44 mmHg, y la presión de vapor del metanol (CH₃OH) a la misma temperatura es 94 mmHg. Se prepara una mezcla de 30.0 g de metanol y 45.0 g de etanol (se supone un comportamiento ideal). *a*) Calcule la presión de vapor del metanol y del etanol en esta disolución a 20°C. *b*) Calcule la fracción molar del metanol y del etanol en el vapor de la disolución a 20°C. *c*) Sugiera un método para separar los dos componentes de la disolución.
- 12.56** ¿Cuántos gramos de urea [(NH₂)₂CO] se deben agregar a 450 g de agua para obtener una disolución con una presión

de vapor 2.50 mmHg menor que la del agua pura, a 30°C? (La presión de vapor del agua a 30°C es 31.8 mmHg.)

- 12.57** ¿Cuáles son el punto de ebullición y el punto de congelación de una disolución de naftaleno 2.47 *m* en benceno? (El punto de ebullición y el punto de congelación del benceno son 80.1°C y 5.5°C, respectivamente.)
- 12.58** Una disolución acuosa contiene el aminoácido glicina (NH₂CH₂COOH). Suponiendo que el ácido no se ioniza en el agua, calcule la molalidad de la disolución si se congela a -1.1°C.
- 12.59** Las feromonas son compuestos que secretan las hembras de muchas especies de insectos para atraer a los machos. Uno de estos compuestos contiene 80.78% de C, 13.56% de H y 5.66% de O. Una disolución de 1.00 g de esta feromona en 8.50 g de benceno se congela a 3.37°C. ¿Cuál es la fórmula molecular y la masa molar del compuesto? (El punto de congelación normal del benceno puro es 5.50°C.)
- 12.60** El análisis elemental de un sólido orgánico extraído de la goma arábica (una sustancia chiclosa que se utiliza en pegamentos, tintas y productos farmacéuticos) mostró que contenía 40.0% de C, 6.7% de H y 53.3% de O. Una disolución de 0.650 g del sólido en 27.8 g del disolvente bifenilo tuvo una disminución del punto de congelación de 1.56°C. Calcule la masa molar y la fórmula molecular del sólido. (*K_f* para el bifenilo es 8.00°C/*m*.)
- 12.61** ¿Cuántos litros del anticongelante etilenglicol [CH₂(OH)CH₂(OH)] se deben agregar al radiador de un automóvil que contiene 6.50 L de agua, si la temperatura invernal más baja en la región es -20°C? Calcule el punto de ebullición de esta mezcla agua-etilenglicol. (La densidad del etilenglicol es 1.11 g/mL.)
- 12.62** Se prepara una disolución condensando 4.00 L de un gas, medido a 27°C y 748 mmHg de presión, en 58.0 g de benceno. Calcule el punto de congelación de esta disolución.
- 12.63** La masa molar del ácido benzoico (C₆H₅COOH), determinada midiendo la disminución del punto de congelación del benceno, es el doble de la que se espera para la fórmula molecular C₇H₆O₂. Sugiera una explicación para esta aparente anomalía.
- 12.64** Una disolución de 2.50 g de un compuesto, cuya fórmula empírica es C₆H₅P, en 25.0 g de benceno se congela a 4.3°C. Calcule la masa molar del soluto y su fórmula molecular.
- 12.65** ¿Cuál es la presión osmótica (en atm) de una disolución acuosa de urea [(NH₂)₂CO] 1.36 *M* a 22.0°C?
- 12.66** Una disolución que contiene 0.8330 g de un polímero de estructura desconocida en 170.0 mL de un disolvente orgánico mostró una presión osmótica de 5.20 mmHg a 25°C. Determine la masa molar del polímero.
- 12.67** Se disuelve en agua una muestra de 7.480 g de un compuesto orgánico para obtener 300.0 mL de disolución. La disolución tiene una presión osmótica de 1.43 atm a 27°C. El análisis de este compuesto muestra que contiene 41.8% de C, 4.7% de H, 37.3% de O y 16.3% de N. Calcule la fórmula molecular del compuesto.
- 12.68** Una disolución de 6.85 g de un carbohidrato en 100.0 g de agua tiene una densidad de 1.024 g/mL y una presión osmótica de 4.61 atm a 20.0°C. Calcule la masa molar del carbohidrato.

Propiedades coligativas de disoluciones de electrólitos

Preguntas de repaso

- 12.69** ¿Por qué el análisis de las propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos es más complicado que el de las disoluciones de no electrólitos?
- 12.70** ¿Qué son los pares iónicos? ¿Qué efecto tiene la formación de pares iónicos en las propiedades coligativas de una disolución? ¿Cómo está relacionada la facilidad de formación de pares iónicos con *a*) las cargas de los iones, *b*) el tamaño de los iones, *c*) la naturaleza del disolvente (polar contra no polar), *d*) la concentración?
- 12.71** Indique, en cada uno de los siguientes pares de compuestos, cuál tiene mayor facilidad para formar pares iónicos en agua: *a*) NaCl o Na₂SO₄, *b*) MgCl₂ o MgSO₄, *c*) LiBr o KBr.
- 12.72** ¿Qué es el factor de van't Hoff? ¿Qué información proporciona?

Problemas

- 12.73** ¿Cuál de las siguientes disoluciones acuosas tiene *a*) mayor punto de ebullición, *b*) mayor punto de congelación y *c*) menor presión de vapor: CaCl₂ 0.35 *m* o urea 0.90 *m*? Justifique su respuesta. Suponga disociación completa.
- 12.74** Considere dos disoluciones acuosas, una de sacarosa (C₁₂H₂₂O₁₁) y otra de ácido nítrico (HNO₃). Ambas disoluciones se congelan a -1.5°C. ¿Qué otras propiedades tienen en común estas disoluciones?
- 12.75** Acomode las siguientes disoluciones en orden decreciente de punto de congelación: Na₃PO₄ 0.10 *m*; NaCl 0.35 *m*; MgCl₂ 0.20 *m*; C₆H₁₂O₆, 0.15 *m*; CH₃COOH 0.15 *m*.
- 12.76** Acomode las siguientes disoluciones acuosas en orden decreciente de punto de congelación y explique el razonamiento seguido: HCl 0.50 *m*, glucosa 0.50 *m*, ácido acético 0.50 *m*.
- 12.77** ¿Cuáles son los puntos de congelación y de ebullición de las siguientes disoluciones? *a*) 21.2 g de NaCl en 135 mL de agua, *b*) 15.4 g de urea en 66.7 mL de agua.
- 12.78** La presión de vapor del agua pura a 25°C es 23.76 mmHg y la del agua de mar es 22.98 mmHg. Suponiendo que el agua de mar sólo contiene NaCl, calcule su concentración molar.
- 12.79** Tanto el NaCl como el CaCl₂ se utilizan para derretir el hielo de las carreteras y banquetas durante el invierno. ¿Qué ventajas tienen estas sustancias sobre la sacarosa o la urea en la disminución del punto de congelación del agua?
- 12.80** Una disolución de NaCl al 0.86% en masa se denomina "suero fisiológico" porque su presión osmótica es igual a la de la disolución de las células sanguíneas. Calcule la presión osmótica de esta disolución a la temperatura normal del cuerpo (37°C). Observe que la densidad de la disolución salina es 1.005 g/mL.
- 12.81** Las presiones osmóticas de las disoluciones de CaCl₂ y de urea 0.010 *M*, a 25°C son 0.605 atm y 0.245 atm, respectivamente. Calcule el factor de van't Hoff para la disolución de CaCl₂.
- 12.82** Calcule la presión osmótica de una disolución de MgSO₄ 0.0500 *M* a 25°C. (Sugerencia: véase la tabla 12.3.)

Coloides

Preguntas de repaso

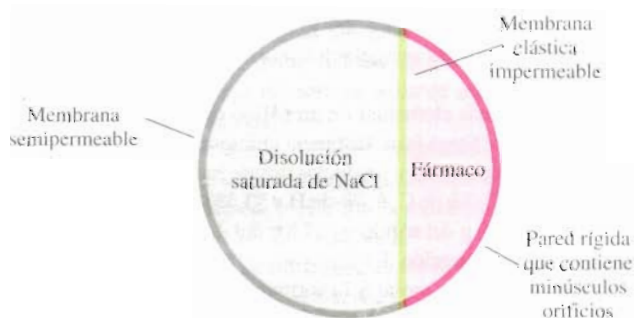
- 12.83** ¿Qué son los coloides? Consulte la tabla 12.4. ¿Por qué no hay coloides en los que tanto la fase dispersa como el medio dispersor sean gases?
- 12.84** Describa cómo se estabilizan en agua los coloides hidrofílicos y los hidrofóbicos.

Problemas adicionales

- 12.85** La lisozima es una enzima que rompe la pared de las células bacterianas. Una muestra de lisozima extraída de la clara de huevo tiene una masa molar de 13 930 g. Se disuelve una muestra de 0.100 g de esta enzima en 150 g de agua a 25°C. Calcule la disminución de la presión de vapor, la disminución del punto de congelación, el aumento del punto de ebullición y la presión osmótica de esta disolución. (La presión de vapor del agua a 25°C es 23.76 mmHg.)
- 12.86** Las presiones osmóticas de las disoluciones A y B son 2.4 atm y 4.6 atm, respectivamente, a cierta temperatura. ¿Cuál es la presión osmótica de una disolución preparada mezclando volúmenes iguales de A y B a la misma temperatura?
- 12.87** Un pepino colocado en salmuera (agua salada) concentrada, se arruga, convirtiéndose en encurtido. Explique este hecho.
- 12.88** Dos líquidos A y B tienen presiones de vapor de 76 mmHg y 132 mmHg, respectivamente, a 25°C. ¿Cuál es la presión de vapor total de la disolución ideal formada por a) 1.00 mol de A y 1.00 mol de B y b) 2.00 moles de A y 5.00 moles de B?
- 12.89** Calcule el factor de van't Hoff del Na_3PO_4 en una disolución 0.40 m cuyo punto de congelación es -2.6°C .
- 12.90** Una muestra de 262 mL de una disolución que contiene 1.22 g de un azúcar tiene una presión osmótica de 30.3 mmHg a 35°C. ¿Cuál es la masa molar del azúcar?
- 12.91** Considere los tres manómetros de mercurio que se muestran en el siguiente diagrama. Uno de ellos tiene 1 mL de agua colocado en la parte superior del mercurio, otro tiene 1 mL de una disolución de urea 1 m sobre el mercurio y el tercero tiene 1 mL de una disolución de NaCl 1 m en la parte superior del mercurio. ¿Cuál de estas disoluciones está en el tubo marcado como X, cuál en el tubo Y y cuál en el tubo Z?



- 12.92** Una química forense recibe, para su análisis, un polvo blanco. Disuelve 0.50 g de la sustancia en 8.0 g de benceno. La disolución se congela a 3.9°C. ¿Puede concluir, la química, que el compuesto es cocaína ($\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$)? ¿Qué suposiciones se hacen durante el análisis?
- 12.93** Los medicamentos de "liberación prolongada" tienen la ventaja de liberar el fármaco en el organismo a una velocidad constante, de forma que la concentración del fármaco en ningún momento es muy elevada, como para producir efectos colaterales perjudiciales, ni demasiado baja como para no ser efectiva. A continuación se muestra un diagrama esquemático de una píldora que funciona de esta forma. Proponga una explicación de su funcionamiento.



- 12.94** Una disolución de 1.00 g de cloruro de aluminio anhidro, AlCl_3 , en 50.0 g de agua se congela a -1.11°C . ¿La masa molar determinada a partir del punto de congelación concuerda con la masa calculada a partir de la fórmula? ¿Por qué?
- 12.95** Explique por qué la ósmosis inversa (teóricamente) es mejor método de desalinización que la destilación o la congelación. ¿Cuál es la presión mínima que debe aplicarse al agua de mar a 25°C para llevar a cabo la ósmosis inversa? (Considere el agua de mar como una disolución de NaCl 0.70 M.)
- 12.96** ¿Qué masas de cloruro de sodio, cloruro de magnesio, sulfato de sodio, cloruro de calcio, cloruro de potasio y bicarbonato de sodio se necesitan para producir 1 L de agua de mar artificial para un acuario? Las concentraciones que se requieren son: $[\text{Na}^+] = 2.56 \text{ M}$, $[\text{K}^+] = 0.0090 \text{ M}$, $[\text{Mg}^{2+}] \approx 0.054 \text{ M}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$, $[\text{HCO}_3^-] = 0.0020 \text{ M}$, $[\text{Cl}^-] = 2.60 \text{ M}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.051 \text{ M}$.
- 12.97** Se ha aislado una proteína en forma de sal, cuya fórmula es Na_{20}P (esta notación significa que hay 20 iones Na^+ asociados con una proteína cargada negativamente P^{20-}). La presión osmótica de 10.0 mL de una disolución que contiene 0.225 g de la proteína es 0.257 atm a 25°C. a) A partir de estos datos, calcule la masa molar de la proteína. b) Calcule la masa molar real de la proteína.
- 12.98** Se utilizó un compuesto orgánico no volátil Z para preparar dos disoluciones. La disolución A contiene 5.00 g de Z disueltos en 100 g de agua y la disolución B contiene 2.31 g de Z disueltos en 100 g de benceno. La disolución A tiene una presión de vapor de 754.5 mmHg en el punto de ebullición normal del agua y la disolución B tiene la misma

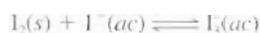
presión de vapor en el punto de ebullición normal del benceno. Calcule la masa molar de Z en las disoluciones A y B y explique la diferencia.

12.99 El peróxido de hidrógeno con una concentración de 3.0% (3.0 g de H₂O₂ en 100 mL de disolución) se vende en las farmacias para utilizarse como antiséptico. Para 10.0 mL de una disolución de H₂O₂ al 3.0%, calcule *a*) la cantidad de oxígeno gaseoso producido (en litros) a TPE cuando todo el compuesto se descompone y *b*) la relación entre el volumen de O₂ recolectado y el volumen inicial de la disolución de H₂O₂.

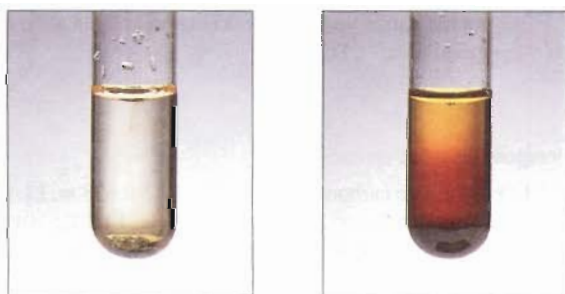
12.100 Indique cuál de los alcoholes del problema 12.12 sería el mejor disolvente para cada una de las siguientes sustancias y explique por qué: *a*) I₂, *b*) KBr, *c*) CH₃CH₂CH₂CH₂CH₃.

12.101 Antes de que sea sellada la botella de una bebida carbonatada se somete a presión con una mezcla de aire y dióxido de carbono. *a*) Explique la efervescencia que ocurre cuando se quita el tapón de la botella. *b*) ¿Qué causa la formación de una nubosidad cerca de la boca de la botella justo en el momento de destaparla?

12.102 El yodo (I₂) es sólo parcialmente soluble en agua (fotografía de la izquierda). Con la adición de iones yoduro (por ejemplo, con KI), el yodo se convierte en el ion triyoduro que rápidamente se disuelve (fotografía de la derecha):



Describa el cambio en la solubilidad del I₂ en términos del cambio de las fuerzas intermoleculares.

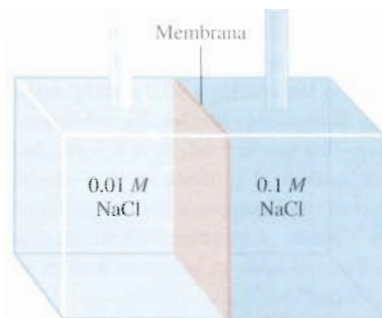


12.103 En una campana sellada, a temperatura ambiente, se colocan dos recipientes, uno que contiene 50 mL de una disolución acuosa de glucosa 1.0 M, y el otro, 50 mL de una disolución acuosa de glucosa 2.0 M. ¿Cuáles serán los volúmenes de los dos recipientes cuando se alcance el equilibrio?

12.104 En el aparato que se muestra a continuación, ¿qué ocurrirá si la membrana es *a*) permeable tanto al agua como a los iones Na⁺ y Cl⁻, *b*) permeable al agua y a los iones Na⁺ pero no a los iones Cl⁻, *c*) permeable al agua pero no a los iones Na⁺ ni Cl⁻?

12.105 Explique por qué es esencial que los fluidos que se utilizan en las inyecciones intravenosas tengan aproximadamente la misma presión osmótica de la sangre.

12.106 El ácido clorhídrico concentrado comercial tiene una concentración de 37.7% en masa. ¿Cuál es su concentración molar? (La densidad de la disolución es 1.19 g/mL.)



12.107 Explique cada uno de los siguientes enunciados: *a*) El punto de ebullición del agua de mar es mayor que el del agua pura. *b*) El dióxido de carbono sale de la disolución cuando se destapa una botella de bebida gaseosa. *c*) Para las disoluciones acuosas diluidas, la concentración molar y la concentración molal son aproximadamente iguales. *d*) En el estudio de las propiedades coligativas de una disolución (excepto la presión osmótica), es preferible expresar la concentración en unidades de molalidad en vez de molaridad. *e*) El metanol (p.e. 65°C) es útil como anticongelante, pero debe ser eliminado del radiador de los automóviles durante el verano.

12.108 Una mezcla de NaCl y sacarosa (C₁₂H₂₂O₁₁) con una masa total de 10.2 g se disuelve en suficiente cantidad de agua para obtener 250 mL de disolución. La presión osmótica de la disolución es 7.32 atm a 23°C. Calcule el porcentaje en masa de NaCl en la mezcla.

12.109 Una muestra de 1.32 g de una mezcla de ciclohexano (C₆H₁₂) y naftaleno (C₁₀H₈) se disolvió en 18.9 g de benceno (C₆H₆). El punto de congelación de la disolución es de 2.2°C. Calcule el porcentaje en masa de la mezcla. (Véanse las constantes en la tabla 12.2.)

12.110 ¿Cómo se ve afectada la solubilidad de un compuesto iónico con *a*) la energía reticular, *b*) el disolvente (polar contra no polar), *c*) la entalpía de hidratación del catión y del anión?

12.111 Una disolución contiene dos líquidos volátiles, A y B. Complete la siguiente tabla, en la cual el símbolo \longleftrightarrow indica fuerzas intermoleculares de atracción.

Fuerzas de atracción	Desviación de la ley de Raoult	$\Delta H_{\text{disolución}}$
A \longleftrightarrow A, B \longleftrightarrow B >		
A \longleftrightarrow B	Negativa	
		Cero

12.112 La concentración del ácido sulfúrico concentrado comercial es 98.0% en masa, o 18 M. Calcule la densidad y la molalidad de la disolución.

12.113 La concentración del ácido nítrico concentrado comercial es 70.0% en masa, o 15.9 M. Calcule la densidad y la molalidad de la disolución.

- 12.114** Una mezcla de etanol y de 1-propanol se comporta de manera ideal a 36°C y está en equilibrio con su vapor. Si la fracción molar de etanol en la disolución es 0.62, calcule su fracción molar en la fase de vapor a esta temperatura. (Las presiones de vapor del etanol y del 1-propanol puros, a 36°C, son 108 mmHg y 40.0 mmHg, respectivamente.)
- 12.115** Para las disoluciones ideales, los volúmenes son aditivos. Esto significa que si 5 mL de A y 5 mL de B forman una disolución ideal, el volumen de la misma será de 10 mL. Proporcione una interpretación molecular para esta observación. Cuando se mezclan 500 mL de etanol (C₂H₅OH) con 500 mL de agua, el volumen final es menor de 1 000 mL. ¿Por qué?
- 12.116** El amoníaco (NH₃) es muy soluble en agua, pero el tricloruro de nitrógeno (NCl₃) no lo es. Explique por qué.
- 12.117** Algunas veces se utiliza sulfato de aluminio [Al₂(SO₄)₃] en las plantas municipales de tratamiento de aguas para eliminar algunas partículas. Explique cómo funciona este proceso.
- 12.118** El ácido acético es un ácido débil que en disolución se ioniza como sigue:



Si el punto de congelación de una disolución de CH₃COOH 0.106 *m* es -0.203°C, calcule el porcentaje de ácido que está ionizado.

- 12.119** Para hacer mayonesa se tienen que incorporar pequeñas gotas de aceite en agua, en presencia de yema del huevo. ¿Cuál es la función de la yema de huevo? (*Sugerencia*: la yema de huevo contiene lecitinas, que son moléculas con un extremo polar y un largo cuerpo hidrocarbonado no polar.)
- 12.120** El ácido acético es una molécula polar capaz de formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua. Por tanto, tiene una gran solubilidad en agua. El ácido acético también es soluble en benceno (C₆H₆), un disolvente no polar que no puede formar enlaces de hidrógeno. Una disolución de 3.8 g de CH₃COOH en 80 g de benceno tiene un punto de congelación de 3.5°C. Calcule la masa molar del soluto y sugiera cómo podría ser su estructura. (*Sugerencia*: las

moléculas del ácido acético pueden formar enlaces de hidrógeno consigo mismas.)

- 12.121** Una muestra de 2.6 L de agua contiene 192 μg de plomo. ¿Esta concentración de plomo excede el límite de seguridad de 0.050 ppm de plomo por litro de agua potable? (*Sugerencia*: 1 μg = 1 × 10⁻⁶ g. Partes por millón (ppm) se define como (masa del componente/masa de la disolución) × 10⁶.)
- 12.122** Los peces del océano Antártico viven en el agua a -2°C. *a*) ¿Cuál debe ser la concentración de su sangre (en molalidad) para evitar que se congele? Desde el punto de vista fisiológico, ¿es razonable esa concentración? *b*) En años recientes, los científicos han descubierto en la sangre de estos peces un tipo especial de proteína que, aun encontrándose a bajas concentraciones (≤ 0.001 *m*), tiene la capacidad de evitar el congelamiento de la sangre. Sugiera un mecanismo para la acción de esta proteína.



- 12.123** Como se sabe, si se agita una lata de bebida gaseosa y a continuación se abre, la bebida escapa en forma violenta. Sin embargo, si después de agitar la lata se golpea suavemente varias veces con una cuchara metálica, no ocurre la "explosión". ¿Por qué?

Respuestas a los ejercicios

12.1 Disulfuro de carbono. **12.2** 7.44%. **12.3** 0.638 *m*. **12.4** 8.92 *m*. **12.5** 13.8 *m*. **12.6** 2.9 × 10⁻⁴ *M*. **12.7** 0.78 *m*. **12.8** *T*_b: 101.3°C; *T*_f: -4.48°C. **12.9** 21.0 atm. **12.10** 0.066 *m* y 1.3 × 10² g/mol. **12.11** 2.60 × 10³ g. **12.12** 1.21.